

**ÇAYELİ YÖRESİ
BAKIR CEVHERLERİNİN BİYOLİÇİ**

Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

**Doktora Tezi
Çevre Bilimleri Anabilim Dalı
Prof. Dr. Avni ÇAKICI
2007**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

ÇAYELİ YÖRESİ BAKIR CEVHERLERİNİN BİYOLİÇİ

Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN





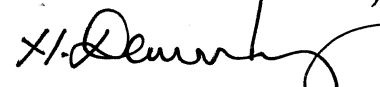


ÇEVRE BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2007**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Avni ÇAKICI danışmanlığında, M. Engin KOCADAĞIŞTAN tarafından hazırlanan bu çalışma 22/ 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bülent KESKİNLER
Üye : Prof. Dr. Avni ÇAKICI
Üye : Prof. Dr. Cumali KINACI
Üye : Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM
Üye : Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU
Üye : Yrd. Doç. Dr. Yalçın K. BAYHAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Nuhi DEMİRCİOĞLU
Üye :

İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 
İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ÇAYELİ YÖRESİ BAKIR CEVHERLERİNİN BİYOLİÇİ

Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Avni ÇAKICI
Ortak Danışman: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

Bu çalışmada bakır madeni atıksularından alınan numunelerle izole edilmesi planlanan *Thiobacillus ferrooxidans* ile düşük tenörlü altın ve gümüş içeren sülfürlü kompleks bakır cevherine biyoliç uygulamak, biyoliç işleminde kullanılacak en iyi parametreleri belirlemek için Taguchi Yöntemini kullanarak optimizasyon yapmak, daha sonra bu belirlenen optimum parametrelerle, bakterisiz deneylerle kıyaslamak ve cevherdeki demir, bakır ve çinkoyu çözüdürerek çözeltiye geçirmek incelenmiştir.

Çalışmalarda Murgul Bakır İşletmesine ait bakır ocağı maden suları boşaltım havzasından alınan su numunelerinden *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi elde edilip, izolasyonu yapılmıştır. İzolasyon işleminde kullanılan 9K besiyeri modifiye edilmiştir. İzolasyon işlemi sonunda *r4A1FC2B3* saf bakteri şuşu elde edilmiştir. Daha sonra sürekli karıştırmalı sistemle jar testinde 1000 ml lik beherlerde, Taguchi Yöntemi kullanılarak biyoliç parametreleri (pH, bakteri aşısı miktarı, cevher miktarı, tane boyutu, karıştırma hızı ve süre) optimizasyonu incelenmiş ve bulunan en iyi değerlerle cevherdeki Fe, Cu ve Zn'nin biyoliç vasıtasıyla çözeltiye alınarak demir, bakır ve çinko ekstraksiyon verimleri bulunmuştur.

Optimizasyon sonucunda bulunan en iyi parametreler şunlardır. Demir için, 192. ve 288. saatte, pH; 2,0, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %4 (v/v), karıştırma hızı; 120 rpm ve tane boyutu; -270 mesh, 384. ve 480. saat için; pH; 2,00, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %5 (v/v), karıştırma hızı; 200 rpm ve tane boyutu; -270 mesh değerleri bulunmuştur. Cu+Zn için, 192. saatte; pH; 2,50, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %3 (v/v), karıştırma hızı; 200 rpm ve tane boyutu; -270 mesh, 288. saatte; pH; 2,25, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %3 (v/v), karıştırma hızı; 150 rpm ve tane boyutu; -270 mesh 384. saatte, pH; 2,25, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %5 (v/v), karıştırma hızı; 200 rpm ve tane boyutu; -270 mesh ve 480. saatte, pH; 2,25, pülp yoğunluğu; %4 (w/v), aşısı hacmi; %5 (v/v), karıştırma hızı; 90 rpm ve tane boyutu; -270 mesh değerleri bulunmuştur. Bu değerlerle biyoliç işlemi gerçekleştirilerek cevherde bulunan toplam demirin yaklaşık %99'u ve (Cu+Zn)'nin %75'inin çözeltiye alınması sağlanmış, modifiye 9K* besiyeri yerine safsu kullanılarak yapılan denemelerde ise ancak %18,5 Fe ve %12,1 Cu+Zn verimi elde edilebilmiştir.

2007, 156 Sayfa

Anahtar Kelimeler: biyoliç, sülfürlü cevher, *Thiobacillus ferrooxidans*, izolasyon, optimizasyon

ABSTRACT

Ph. Thesis

BIOLEACHING OF COPPER ORES FROM CAYELİ REGION

Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Avni ÇAKICI
Co-Supervisor: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

In this study, it was examined to apply bioleaching complex copper ore with sulphur including low grade gold and silver along with *Thiobacillus ferrooxidans* planned for isolation with the examples obtained from copper mine waste water, and in order to determine the best parameters which will be used in bioleaching process, to make optimization by using the method of Taguchi, then, to compare the experiments without bacterium by means of these determined optimum parameters; by solubilizing iron and copper and zinc in the ore, to pass into solution.

In the studies, *Thiobacillus ferrooxidans*, one of the water examples taken from copper, was obtained and isolated. The 9K medium used in the process of isolation was modified. After the isolation process pure bacteria variety, r4A1FC2B3 was obtained. Later on, in jar test in tubes of 1000 mL by continuous stirred system the optimization of bioleaching parameters (pH, inoculation amount of bacteria, pulp density, particle size, stirring condition and time) were studied and the extraction efficiency of iron, copper and zinc were found by involving them into solution via the bioleaching of Fe, Cu and Zn in the substance together with the optimal values gathered.

The optimal parameters after the optimization are as follows; for iron at the 192nd and 288th hours, pH;2,00, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %4 (v/v), stirring condition; 120 rpm and particle size; -270 mesh, at the 384th and 480th hours, pH;2,00, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %5 (v/v), stirring condition; 200 rpm and particle size; -270 mesh were found as measures. For Cu+Zn at the 192nd hours, pH;2,50, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %3 (v/v), stirring condition; 200 rpm and particle size; -270 mesh, at the 288th hours, pH;2,25, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %4 (v/v), stirring condition; 150 rpm and particle size; -270 mesh, 384th hours, pH;2,25, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %5 (v/v), stirring condition; 200 rpm and particle size; -270 mesh and at the 480th hours, pH;2,25, the pulp density %4 (w/v), inoculation volume; %5 (v/v), stirring condition; 120 rpm and particle size; -270 mesh values were found. By performing the bioleaching process with these values, almost %99 of the iron, extant in the ore and %75 of Cu+Zn were managed to be taken into solution, however in the experiments in which distilled water was used instead of modified 9K*, only %18,5 Fe and %12,1 Cu+Zn efficiency were obtained.

2007, 156 pages

Keywords: bioleaching, sulphidic ore, *Thiobacillus ferrooxidans*, isolation, optimization,

TEŞEKKÜR

Günümüzde zengin mineral kaynaklarının hızla tüketilmesi sonucu gelecek nesiller için yeterli zenginlikte kaynak bulunmasında sıkıntı yaşanacağı bilinmektedir. Madencilik alanında yüksek tenörlü cevher bulunmasında sıkıntıların baş göstermesi, düşük tenörlü cevherlerin ve yeterince zenginleştirilememiş atıkların tekrar kullanılmasının kaçınılmaz olması, yeni teknolojilerin gelişmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu mineral kaynakların üretilmesi ve tüketilmesi sırasında oluşturulan çevresel sorunlar da geleceğimizi tehdit etmektedir. Tüm bunların sonucunda düşük tenörlü cevherlerle yeterli ölçüde zenginleştirilemeyen atık cevherlerin yeniden insanlığın kullanmasında çevresel problemler oluşturmadan yürütülebilecek çalışmalardan birisi de toksik etkisi bulunmayan mikroorganizmalar kullanılarak geri kazanım yöntemleridir. Asidofilik bakteriler kullanılarak cevherlerin biyoliçenmesi suretiyle yapılan cevher zenginleştirme çalışmaları çevre dostu ve düşük maliyetli yöntemlerden birisi olup gelecekte çok geniş kullanım alanları bulacağı şüphesizdir. Bu konuda yapmış olduğumuz tez çalışması ile bilime ve çevreye katkıda bulunmuş olmaktan mutluluk duyarken çalışmalarım sırasında her türlü desteklerini şahsıma esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Avni ÇAKICI'ya, ortak danışmanım Sayın Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e, Sayın Prof. Dr. M. Muhtar KOCAKERİM'e, Sayın Prof. Dr. Sabri ÇOLAK'a, Sayın Prof. Dr. Recep BONCUKCUOĞLU'na, Taguchi Yöntemi ile ilgili tüm konularda bilgilerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Sinan HINISLIOĞLU'na, Sayın Yrd. Doç. Dr. Yalçın K. BAYHAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdem KOCADAĞIŞTAN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Nuhi DEMİRCİOĞLU'na, Sayın Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e, cevher alımı sırasında ve analizlerin yaptırılması konusunda yardımcı olan Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş. Fab. Baş Mühendisi Sayın Hakkı BOZ ve Alp ASLAN'a, laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen Araştırma Görevlisi Alper ERDEM, Tek. Metin DAL ve Tek. Mehmet SEZER'e, bozulan cihazların tamirinde günlerce bizzat uğraşan babam Feridun KOCADAĞIŞTAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa Engin KOCADAĞIŞTAN
Mayıs,2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Biyoliç Yöntemi Kullanılarak Metal Geri Kazanımlarına Ait Çalışmalar.....	3
2.2. Bakteri İzolasyonuna Ait Yapılmış Çalışmalar.....	8
2.3. Bakır Madenciliği.....	10
2.4. Bakır Üretim Teknolojisi.....	11
2.5. Biyoliç.....	13
2.5.1. Biyoliçin tarihsel gelişimi.....	14
2.5.2. Biyoliçin avantaj ve dezavantajları.....	16
2.5.3. Biyoliçi etkileyen faktörler.....	18
2.5.4. Biyoliç mekanizmaları.....	28
2.5.5. Biyoliçin endüstriyel uygulamaları.....	49
2.5.6. Biyoliç modelleri ve liç teknikleri.....	53
2.6. Mikroorganizmalar.....	58
2.6.1. <i>Thiobacillus</i> türü bakteriler.....	60
2.7. Bölgenin Jeolojisi.....	63
2.7.1. Madenköy Cu-Zn cevher yatağı.....	63
2.8. Taguchi Yöntemi ve Optimizasyon Deneyleri.....	65
3. MATERYAL ve YÖNTEM	66
3.1. Materyal.....	66
3.1.1. Cevherin özellikleri ve temin edilmesi.....	66
3.1.2. Mikroorganizmalar.....	66
3.2. Yöntem.....	67
3.2.1. Deneylerde kullanılan cevherin hazırlanması.....	67
3.2.2. Deney düzeneği.....	67
3.2.3. Optimizasyon deneyleri.....	68
3.2.4. Analizlerin yapılışı.....	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	71
4.1. Bakteri İzolasyon Deneyleri.....	71
4.2. Biyoliç Optimizasyon Deneyleri.....	77
4.2.1. Biyoliç optimizasyon deneyleri sıcaklık ve pH değişimleri.....	78
4.2.2. Biyoliç optimizasyon deneylerinde elde edilen Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları.....	82
4.2.3. Parametrelerin toplam demir verimlerine etkileri.....	86
4.2.3.a. pH'nın toplam demir verimlerine etkisi.....	86
4.2.3.b. Aşı hacminin (bakteri miktarı) demir verimlerine etkisi.....	89
4.2.3.c. Pülp yoğunluğunun demir verimlerine etkisi.....	90
4.2.3.d. Tane boyutunun demir verimlerine etkisi.....	92
4.2.3.e. Karıştırma hızının demir verimlerine etkisi.....	93
4.2.4. Parametrelerin bakır+çinko verimleri ile ilişkisi.....	94
4.2.4.a. pH'nın bakır+çinko verimlerine etkisi.....	98
4.2.4.b. Aşı hacminin (bakteri miktarı) bakır+çinko verimlerine etkisi.....	99
4.2.4.c. Pülp yoğunluğunun bakır+çinko verimlerine etkisi.....	100
4.2.4.d. Tane boyutunun bakır+çinko verimlerine etkisi.....	101
4.2.4.e. Karıştırma hızının bakır+çinko verimlerine etkisi.....	101
4.2.5. Demir ve bakır+çinko verimleri arasındaki ilişki.....	102

4.2.5.a. Demir ve bakır+çinko verimleri ile parametreler arasındaki ilişki...	106
4.3. Taguchi Yöntemi ile Optimum Şartların Bulunması	107
4.4. Optimum Şartlara Ait Doğrulama Deneylei	120
4.4.1. Doğrulama deneylei pH ve sıcaklık değışimleri	120
4.4.2. Doğrulama deneylei demir, bakır ve çinko verimleri	121
4.5. Biyoliç Deneylelerinde Bulunan Fe ve Cu+Zn Verimleri ile Safsu Deneyleinin Karşılaştırılması	127
5. SONUÇ	128
KAYNAKLAR	133
EKLER	140
EK 1	140
EK 2	148
EK 3	156
ÖZGEÇMİŞ	157

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

g	gram
h	saat
kg	kilogram
L	litre
LOPOSOS10	Besiyeri türü
m	metre
mL	mililitre
mm	milimetre
mesh	elek ölçü birimi
mg	miligram
mV	milivolt
M	Molarite
MURGUL	Murgul Bakır Ocağı'ndan alınan bakteri içerikli su numunesi
N	Normalite
rpm	hız birimi
t	ton
yy	yüzyıl
YOMRA	Yomra Bakır Ocağı'ndan alınan bakteri içerikli su numunesi
w/w	sıvı/sıvı oranı
v/v	sıvı/katı oranı
9K	Bakteri üretimi için kullanılan besiyeri tür
9K*	Bakteri üretimi için kullanılan modifiye edilmiş besiyeri
9K ₃₃	Bakteri üretimi için kullanılan modifiye edilmiş besiyeri türü
9K ₃₃ *	Bakteri üretimi için kullanılan modifiye edilmiş besiyeri türü
µm	mikrometre
°C	santigrat derece
\$	Amerika Birleşik Devletleri Doları

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik devletleri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
A.f.	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
BC65	Bakteri türü
BIOX	Biyooksidasyon işletmesi
BRGM	Biyooksidasyon proses türü
CSTR	Continuous Stirred-Tank Reactor (Sürekli karıştırılmalı tank reaktörü)
DL	Dedeksiyon Limiti
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DSM 583	Bakteri türü
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetikasit

EPS	Extracellular Polymeric Substances
EW	Elektro Winning (Elektroliz)
HDPE	High Density Polyethylene (Yüksek yoğunluklu polietilen)
ISP	Iron-Salts-Purified
K.B.İ	Karadeniz Bakır İşletmeleri
<i>L.f.</i>	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>
LME	Londra Metal Borsası
Mintek	Biyooksidasyon işletmesi
M.Ö.	Milattan Önce
M.S.	Milattan Sonra
MS	Metal sülfür
M.T.A	Maden Tetkik Araştırma
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
RNA	Ribo Nükleik Asit
S/L	Katı/Sıvı oranı
SX	Solvent Ekstraksiyonu
<i>T.f.</i>	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>
<i>T.i.</i>	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
US	United States
XRD	X-ray Diffraction
YTF1	Bakteri türü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Piritin kristal yapısı.....	29
Şekil 2.2.	<i>T. ferrooxidans</i> ile pirit veya markasitin doğrudan çözünümü.....	31
Şekil 2.3.	<i>T. ferrooxidans</i> ile sülfidik ağır metal minerallerinin dolaylı çözünümü.....	33
Şekil 2.4.	<i>T. ferrooxidans</i> ile Fe(II) oksidasyonu.....	35
Şekil 2.5.	<i>T. ferrooxidans</i> ve metal liçiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar.....	35
Şekil 2.6.	Sfaleritin biyoliç mekanizması.....	36
Şekil 2.7.	Pirit oksidasyonunda tiyosülfat mekanizması.....	40
Şekil 2.8.	Polisülfür mekanizması.....	42
Şekil 2.9.	Metal sülfürlerin biyoliçinde tiyosülfat ve polisülfür mekanizmaları.....	42
Şekil 2.10.	Pirit (a) ve kalkopirit (b) için elektron bant diyagramları.....	43
Şekil 2.11.	Kolon liçi.....	54
Şekil 2.12.	Dökme (dump) liçi.....	55
Şekil 2.13.	Isı kontrollü tank liçi cihazı.....	57
Şekil 3.1.	Bakteri izolasyon deneylerinde kullanılan inkübatör.....	68
Şekil 3.2.	Deneylerde kullanılan 6 gözlü jar test cihazı.....	68
Şekil 4.1.	Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=1,50).....	79
Şekil 4.2.	Ortalama H ₂ SO ₄ tüketiminin zamanla değişimi (pH=1,50).....	79
Şekil 4.3.	Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=2,00).....	79
Şekil 4.4.	Ortalama H ₂ SO ₄ tüketiminin zamanla değişimi (pH=2,00).....	80
Şekil 4.5.	Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=2,25).....	80
Şekil 4.6.	Ortalama H ₂ SO ₄ tüketiminin zamanla değişimi (pH=2,25).....	80
Şekil 4.7.	Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=2,50).....	81
Şekil 4.8.	Ortalama H ₂ SO ₄ tüketiminin zamanla değişimi (pH=2,50).....	81
Şekil 4.9.	Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri(pH=1,50).....	82
Şekil 4.10.	Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri(pH=2,00).....	83
Şekil 4.11.	Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri(pH=2,25).....	84
Şekil 4.12.	Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri(pH=2,50).....	84
Şekil 4.13.	Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=1,50'de elde edilen Cu+Zn verimleri.....	95
Şekil 4.14.	Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,00'de elde edilen Cu+Zn verimleri.....	96
Şekil 4.15.	Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,25'de elde edilen Cu+Zn verimleri.....	97
Şekil 4.16.	Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,50'de elde edilen Cu+Zn verimleri.....	98
Şekil 4.17.	Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=1,50).....	103
Şekil 4.18.	Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,00).....	104
Şekil 4.19.	Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,25).....	105
Şekil 4.20.	Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,50).....	106
Şekil 4.21.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (192. h-Fe).....	109
Şekil 4.22.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkisi (192. h-Cu+Zn).....	110
Şekil 4.23.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (288. h-Fe).....	112
Şekil 4.24.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri-288. h-Cu+Zn).....	113
Şekil 4.25.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (384. h-Fe).....	115
Şekil 4.26.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (384. h-Cu+Zn).....	116
Şekil 4.27.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (480. h-Fe).....	118
Şekil 4.28.	Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (480. h-Cu+Zn).....	119
Şekil 4.29.	Doğrulama deneyleri demir verimleri.....	124
Şekil 4.30.	Doğrulama deneyleri Cu+Zn verimleri.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Türkiye ekonomik bakır rezervleri.....	11
Çizelge 2.2.	Bakteriyel mineral oksidasyonu ile metal hareketliliğine etki eden faktör ve parametreler.....	19
Çizelge 2.3.	Sülfürlü minerallerin kimyasal oksidasyonunda oluşan sülfür bileşikleri.....	39
Çizelge 2.4.	Önemli mikroorganizmalardan bazılarının özellikleri.....	59
Çizelge 3.1.	Biyoliç uygulanacak cevhere ait analizler-1.....	67
Çizelge 3.2.	Taguchi Yöntemi'nde kullanılacak parametreler ve seviyeleri...	69
Çizelge 3.3.	Taguchi Yöntemi rastgele plan tablosu.....	69
Çizelge 4.1.	Bakterilerin izolasyonu sırasında kullanılan besiyerleri.....	73
Çizelge 4.2.	Bakteri üretimi için kullanılan besiyeri türleri.....	75
Çizelge 4.3.	Deneylerde kullanılan <i>r4A1FC2B3</i> bakteri şuşunun demir oksidasyon analizleri.....	77
Çizelge 4.4.	Fe verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (192. h).....	108
Çizelge 4.5.	Fe verimleri için ortalama parametre etkileri (S/N)(192.h).....	108
Çizelge 4.6.	Cu+Zn verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (192. h).....	109
Çizelge 4.7.	Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri (192. h).....	110
Çizelge 4.8.	Fe verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (288. h).....	111
Çizelge 4.9.	Fe verimleri için ortalama parametre etkileri (288. h).....	112
Çizelge 4.10.	Cu+Zn verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (288. h).....	113
Çizelge 4.11.	288. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri....	114
Çizelge 4.12.	Fe verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (384. h).....	114
Çizelge 4.13.	384. saatte Fe verimleri için ortalama parametre etkileri.....	115
Çizelge 4.14.	Cu+Zn verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (384. h).....	116
Çizelge 4.15.	384. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri....	117
Çizelge 4.16.	Fe verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (480. h).....	117
Çizelge 4.17.	480. saatte Fe verimleri için ortalama parametre etkileri.....	117
Çizelge 4.18.	Cu+Zn verimleri için [$L_{16}=(4^3)$] ortogonal dizisi (480. h).....	118
Çizelge 4.19.	480. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri....	119
Çizelge 4.20.	Biyoliç optimizasyon deneyleri pH-sıcaklık ortalamaları.....	121
Çizelge 4.21.	Fe-Opt ₁₉₂ (21324) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri	122
Çizelge 4.22.	Fe-Opt ₂₈₈ (21324) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri	122
Çizelge 4.23.	Fe-Opt ₃₈₄ (21344) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri	123
Çizelge 4.24.	Fe-Opt ₄₈₀ (21344) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri	123
Çizelge 4.25.	(Cu+Zn)-Opt ₁₉₂ (41244) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri.....	124
Çizelge 4.26.	(Cu+Zn)-Opt ₂₈₈ (31234) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri.....	125
Çizelge 4.27.	(Cu+Zn)-Opt ₃₈₄ (31244) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri.....	125
Çizelge 4.28.	(Cu+Zn)-Opt ₄₈₀ (31214) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri.....	126

1. GİRİŞ

Biyoliç, sülfürlü cevherlerden altın ve bakır gibi metalleri kazanmak için madencilik endüstrisinde kullanılan tekniklerden biridir. Bakır çözünmesi, çeşitli asidofilik bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu tür bakteriler, cevher mineraline doğrudan tutunmayla veya oksitleyici bir reaktif (genellikle asidik çözeltide Fe(III) iyonu) üretimi ile sülfürlü cevheri oksitlemektedirler. Dünya bakır üretiminin yaklaşık %20'si yığın liçi, solvent ekstraksiyonu ve elektrolizle liç edilebilir bakır cevherlerinin birincil oksitleme proseslerinden elde edilmektedir. Biyoliç içeren diğer hidrometalürjik yollarla üretimdeki gelişim giderek artmaktadır. Görünür bakır rezervi dünyada (metal içeriği) 550 000 000 t ve Türkiye'de (metal içeriği) 1 658 715 t olarak tespit edilmiştir. Türkiye'de, tenörü %1'in çok altında olan porfiri ve damar tipi cevherler mevcuttur. Bugün için ekonomik görülmemesine rağmen bunun metal içeriği 2 065 035 t bakırdır. Bugünkü şartlarda ekonomik olmayacak derecede tenörü %1'in altında olan porfiri tipi büyük rezervler ve işletme kurulamayacak kadar küçük rezervli muhtelif maden sahalarının rezervi toplam olarak 696 582 000 t ve metal içeriği 2 065 035 ton'dur. Dünya'da bilinen bakır rezervlerinin, 60 yıl kadar bakır talebini karşılayacak durumda olduğu görülmekte ve büyük madencilik firmalarının arama programlarında bakır en başta gelmektedir. Bu bakımdan günümüzde en fazla aranan maden bakır olup, arama yatırımları yoğunlaşmıştır.

Düşük tenörlü cevherlerin kullanılabilmesi ve endüstriye katkı sağlaması gelecek için oldukça önemlidir. Bu bakımdan mikroorganizmalarla liç işlemi yapılarak atıl durumda ve atık olarak bekletilen bu tip cevherler, çevreye zararsız bu yöntemle kullanıma hazır hale getirilebilmektedir. Bu çalışmada Çayeli-Madenköy'den temin edilen sülfürlü cevherler biyoliç işlemine tabi tutulmuş ve biyoliç optimizasyonu yapılması amaçlanmıştır. Ülkemiz sülfürlü cevher yataklarının çokluğu ve düşük tenörlü olması biyoliç proseslerinin uygulanmasının gerekliliğini de ortaya koymaktadır. Sülfürlü cevherlere uygulanan biyoliç işlemi, düşük tenörlü bakır cevherlerinde piritin oksitlenerek çözeltilmesi ve bakır, çinko gibi metallerin serbestleşmesini sağlamaktadır. Halen bu cevherler flotasyonla zenginleştirilmektedir. Bu işlemede ham

cevhere uygulanacak biyoliçin düşük maliyetli bir ön zenginleştirme sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca biyoliç işleminde kullanılan mikroorganizmaların bu tip cevher yatakları çevresinde bol olarak bulunması da bir avantajdır. Konuya çevre sorunları açısından bakıldığında çevre dostu bir proses olduğu da aşikârdır. Bu çalışmada asidofilik bakteriler yardımıyla kompleks sülfürlü cevherlerden demir ve sülfür oksidasyonu ile zenginleştirme yapılması amaçlanmış ve optimum çalışma şartlarını belirlemek için Taguchi Yöntemi uygulanmıştır. Böyle bir uygulamanın aynı zamanda siyanürle altın ekstraksiyonundan önce Fe, Cu gibi bileşenleri uzaklaştırmak, cevherin altınca zenginleştirilmesini ve altın serbestleşmesi ve daha az siyanür sarfının sağlanması düşünülmüştür. Zira günümüzde dünya altın üretiminin % 85'i siyanürle yapılmakta iken sadece % 15'lik bölümü diğer fiziksel yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bugünkü koşullarda, endüstriyel prosesler içinde siyanür yerine kullanılan ekonomik başka bir kimyasal reaktif yoktur. Alternatif çözücüler ise ya çok pahalı ya da siyanürden daha toksiktir. Ancak, altın-gümüş madenciliğinde üretim sırasında oluşan siyanür bileşiklerini içeren atık ve atık suların da artılması çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. Çok ince taneli veya submikroskopik altın özellikle pirit, arsenopirit veya pirotit gibi sülfür mineralleri içerisinde kapalı durumda bulunmaktadır. Biyoliç uygulanarak kapalı durumda bulunan altın kapsüllerinin açılması ve bu sayede daha az siyanür tüketilerek çevreye verilen zararın minimuma indirilmesi ve altın cevherinin, ekstrakte edilmeden önce sülfür mineral matriksinin bozulması gerekmektedir. Önarıtımsız olarak altının genellikle %50'den azı siyanürizasyonla geri kazanılır. Biyoliç sonrası altının %95'den daha fazlası, önartım miktarına ve cevherin mineral kompozisyonuna bağlı olarak ekstrakte edilebilmektedir. Aynı zamanda asidik maden atıksularından alınan numunelerle, çalışmada kullanılacak bakterilerin izolasyonla üretimi yapılarak yüksek oksidasyon hızlarına sahip alt şuşların belirlenmesi amaçlanmıştır. Mikroorganizmaların cevhere adaptasyonu işleminde izolasyon sırasında gerçekleştirilerek oksidasyon başlangıç süresinin (lag fazının) kısaltılması da çalışmanın hedefleri arasındadır. Optimum şartların bulunması için pH, pülp yoğunluğu, bakteri aşılama hacmi, karıştırma hızı ve tane boyutunun demir, bakır ve çinko biyoliçine etkileri araştırılmıştır. Optimum şartların belirlenmesi en kısa sürede metal kazanımının sağlanmasında belirleyici rol oynamıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Biyoliç Yöntemi Kullanılarak Metal Geri Kazanımlarına Ait Çalışmalar

Espejo *et al.* (1988) sülfür dokularının yüzeyinde absorbe olmuş ve olmamış *T. ferrooxidans* ile Fe(II) ve elementer sülfür oksidasyonunu çalışmışlardır. Adsorblanmamış sülfürde gelişen hücreler, Fe(II)'de gelişen hücrelerinkinden 3-7 kat daha yavaş bir hızda Fe(II)'ü oksitlemiş, fakat sülfürde gelişen hücreler, Fe(II) içeren bir ortamda sadece 2 jenerasyon sonra Fe(II)'ye adapte olmuş hücrelerin oksidasyon hızına ulaşabilmiştir. Sülfür dokularında adsorplanmış bakteriler, Fe(II) varlığında daha yüksek bir pH (2,5) da geliştiği zaman, hem Fe(II) hem de sülfür oksidasyon kapasitesi hızlarını süratle kaybederler ve hareketsiz olurlar, jarosit gibi çökelimlerin ortaya çıkması nedeniyle yüzeyde tutunurlar.

Groudev *et al.* (1996), yaptıkları çalışmada refrakter altın içerikli pirit cevherinin iki aşamalı mikrobiyal liçini araştırmıştır. Sülfür matriksinde çok ince şekilde dağılmış, tonunda 3,2 g altın bulunan bir pirit cevheri, bu değerli metali kazanmak için liçlenmiştir. Liç işlemi -10 mm ye öğütülmüş 200 kg lık cevher içeren kolonlarda gerçekleştirilmiştir. Cevher, başlangıçta altını meydana çıkarmak ve piriti oksitlemek için kemolitotrofik bakteri, Fe³⁺ iyonları, çözünmüş oksijen ve sülfürik asit içeren solüsyonlarla liçlenmiştir. Altının %80'i optimum şartlarda 12 gün içinde arıtılmış cevherden liçlenmiş, arıtılmamış orijinal cevherdense sadece %15'i liçlenebilmiştir.

Kompleks metal sülfürlerle çok iyi bir şekilde oluşmuş altının keşfi, çevre dostu ve ekonomik açıdan uygulanabilir altın ekstraksiyon yöntemlerinin araştırılmasına önayak olmuştur. Curreli *et al.* (1997) tarafından birleştirilmiş biyoliç ve siyanürleme sayesinde kompleks sülfür cevherlerinden altın kazanımını artırma için entegre edilmiş iki farklı yöntem kıyaslanmıştır; biyoliç+siyanürleme ve kavurma+siyanürleme. Birinci prosesle, %83'e kadar yükselen altın kazanımları başarılmış oysa ikinci varyasyonla toplam altın kazanımı %77'yi geçememiştir.

Ubaladini *et al.* (1997) tarafından yapılan bir başka çalışmada, altın siyanürleme işlemini geliştirmek için arsenopiritin biyooksidasyonunun, öğütme ile mukayesesi ve bazı parametreleri araştırılmıştır. Siyanür liçi, temel ham materyallerden altının ekstraksiyonu için ticari procestir. Biyooksidatif liç yöntemi, sülfür matriksinden altını serbest bırakmak ve sonra da siyanürlemeye uygun hale getirmek için konvansiyonel önartım prosesinin maliyetini ve çevresel etkilerini kıyaslayarak ilgi çekici bir alternatif olmaktadır. Bu çalışmada, Türkiye-Gölcük madeninden alınan refrakter altın içerikli arsenopiritte (2 g/t Au) kesikli ölçekte *T. ferrooxidans* ve *T. thiooxidans* ile biyoliç araştırılmıştır. Konvansiyonel siyanürleme prosesinde altın geri kazanımını artırmak için biyooksidatif önartımı etkileyen faktörler denenmiştir. -74 µm'ye öğütülmüş arsenopiritin direk siyanür liçinin tümünde altın çözünümü hiç görülmemiş fakat -30 µm'ye ince öğütlemeyle altın kazanımı siyanürlemenin 48 saat sonrasında %55,3'e ulaşmıştır. Yarı-sürekli laboratuvar ölçekli mikrofermantörle yapılan denemelerde, biyooksidatif prosesin ölçeği artırılmıştır. Biyoliç süresi 7 gün olduğunda, Au'nun %96,8'i ve 3 gün boyunca biyoliçlenen örneklerin 48 saat siyanürleme sonrası, Au'nun %95,2'sini çözmek mümkün olmuştur.

Thiobacillus ferrooxidans ile demir oksidasyonunda Fe(II) ve Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının ve etkisinin incelendiği bir başka çalışmada ilk sıcaklık 37°C de ve bakteriyel konsantrasyon $2\pm 1 \times 10^4$ hücre/ml de tutulmuş, demir oksidasyon hızı ilk Fe(II) iyon konsantrasyonu artışıyla 4 g/l ye yükselmiş ve daha sonra azalmıştır. Fe(III) varlığının bakteriyel demir oksidasyonu hızına negatif bir etki yaptığı görülmüştür. Çalışma sonunda demir oksidasyon hızının pH=1,25 den 1,75'e yükselmesiyle yükseldiği ve daha sonra düşüş eğilimi gösterdiği görülmüştür. Büyütme ortamında Fe(III)'ün varlığı, bakteriyel demir oksidasyon hızına negatif bir etki yapmaktadır. Aynı şekilde ortamda Fe(II)'nin varlığı karışık bir etkiye sahiptir (Das *et al.* 1998).

Ubaladini *et al.* (2000) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise biyooksidasyonla refrakter bir pirit cevherinden altın geri kazanımı çalışması yapılmıştır. Bu araştırma, müteakip konvansiyonel siyanürleme sırasında altın geri kazanımını artırmak için, refrakter altın içerikli pirotitin biyooksidasyonunu çalışmayı amaçlamıştır. Bakteri

kültürü olarak *Thiobacillus* cinsinin baskın olanını içeren türü, biyolojik deneylerde kullanılmıştır. Deneyler laboratuvar ölçeğinde yapılmıştır. Bolivya'dan getirilen cevher numunesinin altın içeriği 10 gt^{-1} olduğu belirlenmiştir. Direk siyanürlemeyle 24 saatlik liç süresi sonrasında, yüksek reaktif tüketimli düşük altın kazanımı (<%20 Au) elde edilmiştir. Diğer bir ifadeyle, biyookside edilmiş örnekler için yüksek altın kazanımı başarılmış, 24 saatlik siyanürleme sonrası altın çözünümü yaklaşık %91'e ulaşmıştır. Nestor *et al.* (2001)'in yaptığı çalışmada ise, *T. ferrooxidans* ile refrakter altın mineralinin biyoliç mekanizmaları denenmiştir. Kültür ortamında absorbe olmuş ve askıda bakterilerin popülasyonunun doğrudan tayininde Bradford yöntemi kullanılarak, biyoliç prosesi sırasında minerale tutunan bakteri miktarı ile askıdaki miktarı belirlenmiştir. Bakterinin önemli bir miktarının mineral yüzeyine tutunduğu ve katıya tutunan kısmın yavaş yavaş oksidatif etkisini kaybettiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar sülfür liçinin solüsyon içindeki bakteri vasıtasıyla üretilmiş Fe(III) iyonu ile dolaylı liç ile sülfür minerali yüzeyindeki direk bakteriyel hareketin kombinasyonundan ileri geldiğini belirlemeye yardım edebileceğini göstermiştir.

Zenginleştirilmiş hava-oksijen ve karbondioksitte OK TEDI bakır konsantrasyonunun biyoliçi çalışmasında Witne and Phillips (2001), bir mezofil *T. ferrooxidans* (DSM 583), bir orta-termofil *Sulfobacillus acidophilus* (YTF1) ve bir ekstrem-termofili (*Sulfolobus* BC65); CSTR (2L) laboratuvarında hacimce %30 O₂ ve %10 CO₂ ile zenginleştirilmiş ortamda kullanmışlardır. Bakır mineralini biyoliçlemek için O₂ ve CO₂ ile zenginleştirilmiş hava kullanımının pozitif etki yaptığı; DSM 583, YTF1 ve *Sulfolobus* BC65 için bakır liç hızında artış olduğu ve çalkalama şişeleriyle yapılan deneylere benzediği görülmüştür. Havalı CSTR'de veya çalkalama şişelerinde geri kalma süresi incelenmiş ve Cu'nun %80'i her üç kültür için ilk 120 ve 150 saatlik liçte ekstrakte edilmiştir. Pülpte çözünmüş oksijen konsantrasyonlarının gözlenen ortalaması, O₂ sınırlaması olmadan, DSM 583'de 11,8 mg/L, YTF1'de 8,0 mg/L ve *Sulfolobus*'da 7,2 mg/L olmuştur. Bakır biyoliçi sırasında serbest kalan demirin, kalkopirit konsantrasyonu için stokiyometrik olmadığı ve düşük redoks potansiyeli, kalkopiritin, piritin varlığında tercihli olarak liçlendiği bakır liçi sırasında, galvanik etkileşimi hatırlatmıştır. Optimum gaz zenginleştirilmesi altında bakırın biyoliçi, %3, %10 ve %20'lik (w/v) pülp

yoğunluklarında birbirine yakın toplam bakır ekstraksiyonu oluştuğunu göstermiştir. %30-40'dan daha fazla pülp yoğunluklarında liç hızları, YTF1 ve *Sulfolobus*'lu deneyler için hızla azalmıştır. Çözünmüş O₂'nin izlenmesi, O₂ isteğinin pülp yoğunluğu artışıyla arttığını ve çözünmüş O₂ konsantrasyonları ortalamasının %40'luk katı konsantrasyonlarında DSM 583, YTF1 ve *Sulfolobus* için O₂ ve CO₂'yi sınırlamadan, sırasıyla 3,0 mg/L, 2,6 mg/L ve 2,4 mg/L olduğunu göstermiştir. Optimum gaz zenginleştirmesi altında yüksek pülp yoğunluklarında gözlenen liç hızındaki düşüş, yüksek katı konsantrasyonlarındaki hücrelerin yıpranması nedeniyle makas gerilimine atfen düşük redoks potansiyeliyle düşük metal çözünümü yüzündendir. Özellikle, Ag, Fe ve Cu gibi metal iyonlarının toksisitesi ve jarositlerle çökelme oluşumu, liç artıklarının XRD analiziyle doğrulanmıştır. Bu faktörler O₂ ve CO₂ şartlarını sınırlamadan ziyade, liç prosesine engel teşkil etmektedir.

Wood *et al.* (2001) tarafından yapılan asidik maden atıksuyu arıtımı amacıyla kumda immobilize olmuş *T. ferrooxidans* hücrelerini kullanarak demir sülfat oksidasyonu çalışmasında, *T.ferrooxidans*'ı paket yatak biyoreaktöründe ve tekrarlanan kesikli sistemde kullanmak için, 0,85-1,18 mm boyutlu kumda tutmuştur. Tekrarlanan kesikli sistem işlemi, Fe(II)'nin Fe(III)'e tam oksidasyonu ile sonuçlanmıştır. Bakteriler susuz bir ortamda 3-4 hafta sonrasında aktive olmuştur. 0,64 h⁻¹'lik sulandırma hızındaki reaktörün sürekli çalışmasıyla 10 günlük periyot sonrasında, Fe(II)'nin %95-99 (0,31-0,33 kgm⁻³h⁻¹)'lik oksidasyonu ile sonuçlanmıştır.

Rubio and Frutos'un (2002) yaptıkları kalkopiritik materyaller için ekstrem-termofilik kültürün biyoliç kapasitesini araştırmaya yönelik çalışmalarında, kalkopiritik materyallere biyoliç uygulamak için özel bir termofilik kültür (*Sulfolobus sp.*), Spanish Pyritic Belt'in tipik kalkopiritik konsantresinden elde edilmiştir. Bu bakır konsantresine göre biyoliç kültür kapasitesinde (w/v) pülp yoğunluğunun etkisi araştırılmıştır. Yığın deneylerinin sonuçlarına göre, 10 günde ve yüksek (%20) pülp yoğunluklarında %94'lük, 14 günde ise %80'lik bakır ekstraksiyonuna ulaşmak mümkündür.

Sadowski *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada, bakır cevheri flotasyon konsantrelerinin biyoliçi çalışılmıştır. Çalışmanın ana konusu, mezofilik bakteri kullanarak sıradan bir bakır flotasyon konsantresi ile altın içeren bir bakır konsantresinin arıtımından ortaya çıkarılacak bir biyoliç prosesi değerlendirmektir. Altın içerikli bakır flotasyon konsantresi Polkowice Madeni'nden, ikinci malzeme ise, Lubin Madeni'nden alınmış sıradan bir bakır flotasyon konsantresidir. Biyoliç deneyleri 250 mL'lik erlenlerde ve döner biyoreaktörde gerçekleştirilmiştir. En önemli çalışma parametreleri, % Cu çözünümlü ve yüzey alanıdır. Biyoliç deneylerinde *T. ferrooxidans* kültürü kullanılmıştır. Maksimum biyoliç hem %12 hem de %15 katıda elde edilmiştir. Bakır konsantresi biyoliçinin kinetiklerine eklenen piritin etkisi de araştırılmıştır. Sıradan flotasyon konsantresi biyoliçinde, geri kazanımın %65'i ilk evrede (48. saatte) elde edilmiştir. İkinci evrede bakır geri kazanımı, yavaş bir şekilde artmış ve 312 saat sonra bakır geri kazanımı %86 olmuştur.

Çinko geri kazanımı ile ilgili yapılan bir çalışmada ise, *T. ferrooxidans* bakterileriyle liçlemeyle biyoteknolojik bir yaklaşım kullanarak çinko geri kazanımında potansiyel olup olmadığı araştırılmıştır. Bu çalışmada, laboratuvar ölçeğinde farklı sıcaklık, katı-sıvı oranları ve pH'larda bir dizi deneyler yapılmıştır. Maksimum çinko kazanımı kolon deneylerinde yaklaşık %40 olarak bulunmuştur (Gupta *et al.* 2003).

Tipre and Dave'in (2004) yaptığı çalışmada yüksek pülp yoğunluğunda Cu-Pb-Zn bulk konsantresinin biyoliç prosesi araştırılmıştır. Cu-Pb-Zn sülfürlü bulk konsantresinden metallerin biyoliçi için *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *L. ferrooxidans* ve heterotrofik organizmaların gelişmiş bir konsorsiyumunu içeren tür kullanılmıştır. Çalkalama işleminde, bakır ve çinko ekstraksiyonu, 32 °C'de sırasıyla 0,61 ve 4,2 g/L/gün üzerinde ve %20'lik (w/v) pülp yoğunluğunda elde edilmiştir. %25 pülp yoğunluğunda ekstraksiyon hızı 0,41 ve 4,0 g/L/gün'e düşmüştür. Yarı-sürekli (kesikli) bir proses 0,66 ve 4,92 g/L/gün hızlarında %79 bakır ve %82 çinko ekstraksiyonlarıyla sonuçlanmıştır.

Atık madenlerden bakırın bakteriyel liçinde optimizasyon şartlarının araştırıldığı bir başka çalışmada, bakır çözünüm hızında proses (pH, pülp yoğunluğu, Fe(II) içeriği, tane

boyutu, aşı miktarı) parametrelerinin etkisi, çalkalama şişelerinde karışık tür bakterilerle biyoliç deneyleri yapılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışma sonunda, optimum proses parametreleri pH; 1,5-1,8, pülp yoğunluğu; %5 (w/t), aşı miktarı; %10 (hacimce), Fe(II) içeriği; 2 gL^{-1} ve tane boyutu; $<0,076 \text{ mm}$ olarak tespit edilmiştir (Qui *et al.* 2006).

2.2. Bakteri İzolasyonuna Ait Yapılmış Çalışmalar

Colmer *et al.* (1950) tarafından katı ortamda demir oksitleyici bakterileri kültürlemek için birkaç ortam geliştirilmiş ve %3 agarlı, filtre ve sterilize edilmiş nötral asidik maden suyu kullanılmıştır. Leathen *et al.* (1956), *Ferrobacillus ferrooxidans* izolesinde inorganik tuzlarla kombine şekilde silika jel kullanarak inorganik bir ortam geliştirmiştir. Bir başka çalışmada Kinsel (1960), bir sülfür oksitleyici demir bakterisinin izolesi için Freeda agarı ve inorganik tuzlar içeren bir ortam önermiştir. Yine, Tuovinen and Kelly (1973), farklı membran filtrelerde demir oksitleyici hücrelerin gelişimini denemek için demir tuzları içeren ortamda jelleme ajanı olarak Japon agarı kullanmıştır. Tüm bu çalışmalar demir oksitleyici bakterilerin gelişimini desteklemiştir. Manning 1975'te yaptığı çalışmada asidik maden atıksularından alınan asidofilik bakterileri izole etmek için yeni bir katı ortam bulmuştur. Asidik maden drenajlarından alınan örnekler Silverman and Lungren'in (1959) 9K ortamında %10'luk aşı olarak kullanılmıştır. Her kültür, renk sarıdan kırmızımsı kahveye oksitlenene dek 200 rpm'de çalkalayıcıda erlenlerde ortam sıcaklığında inkübe edilmiştir. Kültürler, izole edilmiş koloniler elde etmek için, (ISP) agara yayılmış ya da her seyreltmenin 0,1 mL si ve pH 3,0 da tuzlu solüsyonda seyreltme ile (ISP ortamında) yapılmıştır. Petri kutuları 28 °C'de inkübasyona bırakılmış ve turuncu-kahve renkli koloni olmaları gözlenmiştir.

Kawabe *et al.* tarafından 1999'da yapılan bir başka çalışmada, laboratuarda demir oksitleyen bakterilerin yarı-sürekli zenginleştirmeyele kültürlemesi sonucunda elde edilmiş *T. ferrooxidans*'ın bir türü ile çalışılmıştır. Bu tür belirli oranlarda agar, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, K_2HPO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bulunan kimyasal kompozisyonla, 10:10 katı ortamda (pH=2,2) saflaştırılmıştır. Elde

edilen tür Bergey'in kitabında tanımlanmış fizyolojik karakteristiklerle kıyaslama sonucunda *T. ferrooxidans* olarak tanımlanmıştır. Hücreler, döner bir karıştırıcıda 120 rpm'de sterilize 9K ortamında 30 °C'de aerobik olarak geliştirilmiştir. Ortamın ilk pH'sı, seyreltik H₂SO₄ ile 1,5'e ayarlanmıştır. Nutrient içermeyen solüsyonda *T. ferrooxidans*'la Fe(II) iyonu oksidasyonu için sadece 11 g/dm³ FeSO₄7H₂O içeren ayar solüsyonu kullanılmıştır. 0,5 veya 5 g diyatoma toprağı ayar solüsyonlu bakterilere eklenmiştir. 1 cm³'lük sıvı örnekleri toplanarak Fe(II) iyonu konsantrasyonu KMnO₄ ile titre edilerek saptanmış ve gelişimleri gözlenmiştir. Bir başka çalışmada ise Mason and Rice (2002), *T. ferrooxidans* kullanarak nikel-demir(II)-pirotit konsantresi ile bakır-nikel-demir sülfür konsantresinin liçi, demir veya nikel liçinin mümkünliğini araştırmış ve bunu için adaptasyon işlemi yapmıştır.

Metal sülfürlerden metal liçi birçok asidofilik demir ve/veya sülfür oksitleyen bakteriler vasıtasıyla artırılabilir. Bu bakteriler endüstriyel liç işlemlerinden ya da doğal liç alanlarından izole edilmektedir. Örneğin, Arjantin, Patagonya'daki Aprio Nehri'nden alınan asidik su düşük (1,0 dan az olan) pH değerleriyle karakterize edilmiştir. Kahverengi-kırmızımsı Fe(III) ve sülfür depozitleri sistemin dere ve akarsularının çoğunun kenarlarında gözlenmiştir. Bu karakteristiklerinden dolayı endüstriyel biyoliç uygulamaları için amaca uygun önemdeki mikroorganizmaların kaynağı olarak bu zon düşünülmüştür. Bu zondaki asidofilik bakteriler, mevsimsel sıcaklık değişimlerine ve farklı çözünen madde konsantrasyonlarına sürekli olarak maruz kalmıştır. Bu yüzden yerli bakteriler, iklim şartlarına ve artılacak cevherlerin mineralojik ve kimyasal kompozisyonuna adapte olmuş olduklarından avantaja sahiptirler. Bu özel avantaj, doğal minerallerin biyoliç işlemi sırasında metal ekstraksiyonunda bir artışa neden olabilmektedirler. Yapılan çalışmada, Fe(II)'li inorganik tuzlar içeren 1,8 pH'lı 9K ortamı zenginleştirme ve muhafaza için kullanılmış ayrıca, türler enerji kaynağı olarak sülfürlü 3,0 pH'lı demirsiz 9K ortamında da geliştirilmiştir. Örnekler Agrio nehrindeki 11 farklı ortamdan steril bir şekilde toplanmış, izole türlerin davranışını kıyaslamak içinse Peru'dan alınan DSM 11477 türü bir *A. ferrooxidans* kullanılmıştır. Yapılan deneylerde, 50 mL steril 9K ortam içeren 125 mL'lik erlenler 10 mL sıvı örnekleri ile aşılanmış ve 200 rpm'de yaklaşık 30 °C'de inkübe edilmiştir. %45 (w/v) nihai agar

konsantrasyonlu pH 1,8'lik 9K ortamı petriyelerdeki izolasyon işlemi için kullanılmıştır. Deneyler sonunda, morfolojik ve fizyolojik karakteristikleriyle tanımlanan *A. ferrooxidans* benzeri 3 tür izole edilmiştir (Lavallo *et al.* 2005).

2.3. Bakır Madenciliği

Türkiye'de başta M.T.A. olmak üzere yerli ve yabancı sermayeli şirketler tarafından etüt edilen 650'ye yakın bakır mostrası bulunmaktadır. Genellikle magmatik kökenli olan cevherleşmeler jeolojik özelliklerle kayaç türlerine göre köken ve parajenez yönünden farklılıklar gösterirler. Bakır ve pirit cevherleri genellikle, ya bakır-pirit ya da Cu-Pb-Zn-Pirit zuhurlarıyla birlikte bulunur.

Bakır yataklarımız jenetik olarak su şekilde sınıflandırılabilir;

1. Porfiri bakır yatakları,
2. Masif sülfür yatakları,
3. Hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar.

Hidrotermal ve kontakmetasomatik yataklar sayıca en çok olup, rezerv yönünden büyük değildirlir. Porfiri tip yataklarda, rezerv ve tenör yönünden işletilebilir düzeyde değillerdir. Buna karşılık masif sülfür yatakları ülkemizin bakır madenciliği açısından önemlidir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre ülkemizde bilinen en önemli masif bakır sülfür yataklarıdır. Alp orojenik kuşağında yer alan Türkiye'de, bakır yatakları dört ana metalojenik provenis içerisinde görülür. Bunlardan birincisi ve en önemlisi Makedonya-Balkanlar'dan gelerek İstranca'dan sonra Karadeniz'den geçerek Sinop yakınlarından itibaren Doğu Karadeniz boyunca devam eden, Kafkaslar ve İran üzerinden Himalayalara doğru uzanan kuşaktır. Bu kuşakta porfiri bakır yatakları ve Kuroko tipi masif sülfür yatakları yaygındır. İkinci sırada, Kıbrıs üzerinden gelerek İskenderun-Hakkâri arasında devam eden ve daha sonra İran'a geçen Güneydoğu Anadolu Ofiyolit Kuşağı yer alır. Bu metalojenik proveniste Kıbrıs tipi masif sülfür yatakları bulunur. Üçüncü metalojenik provenis, Kıbrıs tipi masif sülfür yataklarının yer aldığı Batı Karadeniz Bölgesi'ndeki Küre yöresidir.

Asidik plutonizmaya bağılı hidrotermal damar ve kontakmetasomatik Cu-Pb-Zn yataklarının bulunduğu Kuzeybatı Anadolu Bölgesi dördüncü metalojenik provensi oluşturur. Türkiye'de işletilen ve ekonomik olduğu belirlenen yatakların tümü bu metalojenik bölgeler içinde yer almaktadır. Diğer bölgelerimizdeki değişik tipteki cevherleşmeler düşük tenörlü ve küçük rezervlidir. Pb-Zn yataklarında bulunan bakır cevherleşmeleri ikinci derece olup, genellikle asidik plutonizmaya bağılı damar ve saçınımlar şeklindedir. Üst Kretase ile Eosen-Oligosen yaşlı dasitik, andezitik volkanizmayla ilgili lav ve tüflerde oluşan bazı yataklar özellikle Kuzey Anadolu fayına paralel doğu batı doğrultusu boyunca görülmektedir. Ülkemiz bakır rezervleri ile ilgili çalışmalar M.T.A. Genel Müdürlüğü, Eti Holding A.Ş., K.B.İ. ve özel sektör tarafından yürütülmektedir. Türkiye, bakır rezervleri açısından Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri olmak üzere iki önemli bölgeye sahiptir. Türkiye görünür bakır rezervi, 2000 yılı itibariyle Cu içeriği olarak 1 697 204 tondur. Ülkemizde bulunan bakır yatakları ile ilgili bilgi Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Türkiye ekonomik bakır rezervleri

İLİ	İLÇESİ	KÖY/MEVKİ	REZERV (Bin Ton)	TENÖR				BAKIR (Binton)	KURULUŞ
				Cu (%)	Zn (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)		
Artvin	Murgul	Damar	2,503	1.24	-	-	-	31,2	KBİ
Artvin	Murgul	Çakmakkaya	5,714	0,84	-	-	-	48	KBİ
Artvin	Murgul	Akerşen	582	2.24	4.70	-	219	13	KBİ
Artvin	Merkez	Cerattepe	3,900	5.20	-	1.23	25.3	202	COMINCO
Artvin	Merkez	Seyitler	2,465	1.41	-	-	-	35	ÖZEL
Çanakkale		Arapuçuran	1,230	1.25	-	-	-	15,4	AKOL
Elazığ	Ergani	Anayatak	600	1.71	-	-	-	12	Eti-Ber-Oner
Giresun	Espiye	Lahanos+Kızılkaya	2,402	2.40	2.42	-	-	57,6	KBİ
Giresun	Tirebolu	Harköy	498	1.90	-	-	-	8,7	KBİ
Kastamonu	Küre	Bakibaba+Aşıköy	12,339	2.05	-	-	-	252,9	ETİHOL.
Rize	Çayeli	Madenköy	10,900	4.61	7,50	-	-	502,5	ÇAYELİ-BAKIR
Siirt	Şirvan	Madenköy	14,500	3.00	-	-	-	435	ETİHOL.
Sivas	Koyulhisar	Kan	964	1.73	-	-	-	16,7	MENKA
Trabzon	Of	Kotarakdere	963	1.31	2.73	-	-	12,6	KBİ
Trabzon	Yomra	Kanköy	3,310	1.11	-	-	-	36,7	BER-ONER
TOPLAM			62,870	2.69				1,697	

2.4. Bakır Üretim Teknolojisi

Bakır madenciliği açık ve kapalı işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. %1-2 Cu içeren sülfürlü cevherler, flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Bu işlemlerde, cevherdeki bakır genelde %80'in üzerinde metal randımanları ile

zenginleştirilerek %15-25 Cu içeren bakır konsantreleri elde edilmektedir. Daha sonra bu konsantrelerden konvansiyonel izabe yöntemleri ile (reverber+konverter veya flaş+konverter) %99 Cu içeren blister bakır üretilmekte ve daha sonra blister bakır, rafinasyon işlemlerine tabi tutularak elektrolitik bakır üretimi gerçekleştirilmektedir. Dünya bakır üretiminin yaklaşık %15'i hidrometalürjik uygulamalarla gerçekleştirilmekte olup, genellikle oksitli bakır cevherleri yerinde (in-situ) veya yığın liç (heap leaching) işlemleri ile değerlendirilmektedir. Liç işlemleri ile çözeltiye alınan bakır daha sonra çözeltide "solvent ekstraksiyon+elektroliz" ile metal bakır olarak kazanılmaktadır. Son yıllarda bakır fiyatlarının düşük seyretmesi sonucunda flotasyon maliyetlerinin mümkün olduğunca düşürülmesi amacıyla yapılan araştırmalar ölçeği büyütüp maliyetleri düşürmeye yöneliktir.

Dünyada pirit, ya doğrudan pirit yataklarından ya da bakır, kurşun, çinko cevherlerinin flotasyonla zenginleştirilmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Sülfürik asit üretimi için kullanılan pirit cevher veya konsantrelerinde, en az %46 S tenörü istenmektedir. Türkiye'de bakır-pirit maden işletmeciliği, Devlet kuruluşu olarak Eti Holding A.Ş., K.B.İ. ile özel sektör olarak Çayeli Madenleri A.Ş., Demir Export A.Ş. ve Ber-Oner A.Ş. tarafından yapılmaktadır. Üretim yapan kuruluşların üretim yöntemleri şu şekildedir; K.B.İ'nin Murgul işletmelerinde açık ocak maden işletmeciliğiyle cevher üretimi ve flotasyon yöntemiyle konsantre üretimi, Eti Holding A.Ş'nin Küre işletmelerinde Aşıköy ocağında açık ocak maden işletmeciliğiyle cevher üretimi ve flotasyon yöntemiyle konsantre üretimi ve K.B.İ'nin 1991 yılında Eti Holding A.Ş'ne devrettiği Bakibaba ocağında yeraltı metoduyla üretim yapılmaktadır. Çayeli Madenleri A.Ş. Çayeli Madenköy'de yeraltı maden işletmeciliği yaparak ürettiği cevheri, flotasyon yöntemi ile zenginleştirmektedir. Demir Export A.Ş. Espiye Lahanos'ta yeraltı yöntemiyle ürettiği cevheri aynı yöredeki flotasyon tesisinde zenginleştirmektedir. Ber-Oner A.Ş., Eti Holding A.Ş'nin Ergani Maden sahasında (Rödevans karşılığı) açık ocak işletmeciliği yaparak ürettiği cevheri flotasyon yöntemi ile zenginleştirmektedir. Yurdumuzdaki bakır cevherleri konsantratörlerde zenginleştirilip, yaklaşık %15 ile %25 Cu içeren konsantreler elde edilmekte ve izabe tesislerimizin kullanımına sunulmaktadır. Dünya piyasalarında %20 Cu değerinin üzerinde bakır içeren konsantreler tercih

edilmektedir. Halen, ülkemizde üretilen bakır konsantreleri (Küre hariç) uluslararası spesifikasyonlara uygundur. Ülkemizde pirit üretimi genelde bakır flotasyon tesislerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Piritin esas kullanım alanı sülfürik asit üretimi olup, kullanılan piritin özellikleri tesiste kullanılan teknolojiye göre değişiklik gösterebilmektedir. Eti Holding A.Ş., Çayeli Madenleri A.Ş., Ber-Oner A.Ş. ve Demir Export A.Ş. ürettikleri bakır konsantrelerini serbest piyasa şartlarında oluşan (LME) fiyatlara göre pazarlamaktadırlar.

2.5. Biyoliç

Genel anlamda biyoliç; doğal olarak oluşan belirli mikroorganizmalarla mineral kaynaklarından metallerin çözünümü olarak tanımlanan bir prosestir (Brandl 2001). Biyoliç çevrede kolayca bulunan, su, hava ve mikroorganizmaları kullanarak sülfürlü cevherlerden ya da konsantrelerinden metallerin ekstraksiyonudur (Gilbertson 2000) ve düşük tenörlü cevher ve mineral konsantrelerinden metal ekstraksiyonu için basit ve etkili bir teknolojidir (Bosecker 1997). Normal basınç altında ve 5 ila 90°C sıcaklık aralığında, mikroorganizmaların katalizör etkisini kullanarak cevher veya konsantrelerden metalik bileşiklerin çözündürülmesi işlemlerini kapsar (Akçıl ve Çiftçi 2003). Çinko, bakır, nikel, kobalt gibi metal sülfürler hemen hemen suda hiç çözünmezler fakat bu metallerin sülfat formları kolayca çözülebilir. Metal sülfür sülfata oksitlendiği zaman metal, ekstrakte edildiği solüsyonda liçlenir. Metal çözünümünün mekanizmasında ki genel görüş, minerale mikropların tutunması çözünümü artırsa da, esasen onun bir kimyasal proses olduğudur. Minerale bağlı olarak kimyasal atak, Fe(III) ve asitlerin (protonların) bir kombinasyonu sayesinde olur, oysa mikroorganizmaların rolü Fe(III) ve asit üretmektir. Metal kazanımı için bu strateji metal proseste çözüldüğü için biyoliç olarak bilinir (Rawlings *et al.* 2003).

Biyoliç, cevherlerden altın ve bakır gibi mineralleri ekstrakte etmek için madencilik endüstrisinde kullanılan yeni bir tekniktir. Geleneksel ekstraksiyonlar, cevherlerdeki elementlerin kâfi miktarlarına ihtiyaç duyan, kavurma (roasting) ve ergitme (smelting) gibi çok pahalı adımları kapsar. Düşük konsantrasyonlar bakteri için bir problem

değildir çünkü onlar bazı durumlarda %90'ın üzerinde ekstraksiyon verimine ulaşır, metalleri kuşatan atığı hiçe sayarlar. Bu mikroorganizmalar, meydana getirilen elementlerin içindeki mineralleri bozarak enerji kazanırlar (Anonymous(d) 2004).

2.5.1. Biyoliçin tarihsel gelişimi

Metallerin mobilizasyonu ile ilgili olabilen ilk bilgilerden biri Eski Roma'lı yazar Garus Plinius Secundus tarafından verilmiştir. Doğa bilimlerindeki çalışmasında Plinius, bir liç prosesi kullanarak bakır mineralinin nasıl elde edildiğini tarif etmiştir. Alman fizikçi ve mineralog Georgius Agricola da bakır içerikli cevherlerin liçine dayalı bakır kazanım tekniklerini kendi çalışması *de re metallica*'da açıklar. Kitabında bir kesitte, madenlerden metal içerikli sızıntı sularının elle transferini ve gümüşünde buharlaşmalarını tasvir etmiştir (Brandl 2001).

Güney-batı İspanya'da ki Rio Tinto madenleri, biyohidrometalürjinin beşiği olarak bilinmektedir. Bu madenler bakır, altın ve gümüş değerleri için İlk Roma zamanlarından günümüze dek işletilmekteydi. Ancak bir endüstriyel ölçekte ticari biyoliç işletmeleriyle ilgili olarak hidrometalürji teknikleri bir kaç yıl önce İspanya'da Tharsis madeninde başlatılmıştır. 1900'den buyana Rio Tinto madenlerinde hiçbir düşük ölçekli cevher açık havada kavurma işlemiyle işlenmemiştir. Düşük tenörlü (%0,75 Cu) cevher yığınları 10 m yüksekliğinde yığılmış ve doğal bozunma için 1/3 yıl bekletilmiştir. Yığınlarda bırakılan bakırın %20-25'i yıllık olarak geri alınmıştır. Kaba cevherin yaklaşık 200 000 tonu 1896'da artırılmıştır. Endüstriyel liç işlemleri birkaç yıl boyunca bu madenlerde yapılmasına rağmen, metal çözünümünde bakterinin katkısı 1961'de, sızıntı suyunda *T. ferrooxidans*'ın tanımlanmasıyla doğrulanmıştır (Brandl 2001). Liç denemelerinin ilk kayıtlarından biri de Kıbrıs adasında yapılanıdır. Bir doğa bilimci ve fizikçi olan Galen, bakırın yerinde liç çalışmasını MS 166'da belirtmiştir. Bakır sülfat oluşumundan bakır ekstraksiyonuna benzer bir uygulamanın İspanya'da yapıldığını da Pliny bildirmiştir. Elektrolizin icadından önce, bakır sülfattan bakır kazanımı için pratik yöntem, "çökeltme" anlamına gelen ve adını İspanyolca'da *cementacion*'dan alan bir proses olan sementasyondur. Bakırın sementasyonunun Pliny'nin zamanında bilindiği

düşünülmekteydi fakat ticari uygulamalarına dair herhangi bir kayıt yoktur. Bakırın sementasyonu, Çin Kralı Lui-An tarafından belgelenmiş olarak, Çin'de bilinmekteydi. Bununla birlikte Çin, 10 yy da bir sementasyon prosesi kullanıp bakır sülfattan bakırın ticari üretimini gerçekleştirmiştir. Chiangson Sementasyon Tesisi yıllık 190 ton bakır üretimiyle 1096'da çalışmaya başlamıştır. Orta asırda, simyacı Paracelsus (MS 1493-1541) Venüs (bakır) içindeki Mars (demir)in dönüştürülmesinin bir örneği olarak bakır sementasyonunu tarif etmiştir. Bir endüstriyel ölçekte bakır sülfür yığın liçi 1752'de İspanya'daki Rio Tinto madenlerinde gerçekleştirilmiştir. 1888'de bu ekstraksiyon yöntemi, SO₂ bulutları oluşumuyla ciddi çevresel zararlara neden olduğu için yasaklanmıştır. Kavurma işlemi uygulanmadan, yığın liçi prosesi Rio Tinto'da 1970'lere kadar devam etmiştir (Gilbertson 2000).

Biyoliç işlemlerini etkileyen faktörlerin ilk belgeleri yığının yüksekliği, tane boyutu, asitte cevherin ilk yıkınışı ve yaklaşık 50°C de sıcaklık kontrolüydü. Diğer kritik faktör ise liç yığınları için su teminiydi. Genellikle asidik maden suları cevher prosesi için kullanılmasına rağmen, yıllık 4 milyon litre taze suya gerek duyuluyordu. Mineral kaynaklarından metal liçi uzun tarihsel kayıtlara sahip olup, sülfürik asit oluşumuna neden olan indirgenmiş sülfür bileşikleri ve elementer kükürdün oksidasyonu 1880'lerde henüz açıklanmasına rağmen, metal sülfürlerin oksidasyonu, çinko sülfürden çinkonun mobilizasyonunun araştırıldığı 1922'ye kadar tanımlanmamıştı. Çinko sülfürün çinko sülfata dönüşümünün mikrobiyal aracılıkla olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak, biyolojik yöntemlerle çinko içerikli cevherlerden çinkonun kazanımı 1947'de bildirilmiştir. *T. ferrooxidans*, asit madenleri drenajında bulunmuş ve mikrobiyal topluluğun bir parçası olarak tarif edilmiştir. İlk patent 1958'de verilmiştir. Patent, bir sonraki liç evresinde tekrar kullanılan ve havalandırma ile rejenere edilen metal ekstraksiyonu için bir ferrik sülfat/sülfürik asidik sıvı solüsyonu (lixiviant) kullanılan bir proses döngüsünü tarif eder (Brandl 2001).

Bunlara ilaveten, 1950'de yeni bir bakteri türü tanımlanmış ve bu türe *Thiobacillus ferrooxidans* adı verilmiştir. Bu organizma inorganik kimyayla başarılılabildenden çok daha fazla oranlarda elementer sülfür ve Fe(II) iyonu oksitleyebilmekteydi. 1960'ların

sonunda, Brierley and Brock tarafından sıcak su kaynaklarından sülfür oksitleyen mikroorganizmaların izolasyonu sayesinde daha yüksek sıcaklıklarda reaktörlerin çalışmasına imkân sağlamıştır (Gilbertson 2000).

2.5.2. Biyoliçin avantaj ve dezavantajları

Temel metallerin ekstraksiyonu için biyoliç kullanmanın birçok avantajları vardır. Bunlar;

- * Doğal olarak oluşan ve çevrede kolayca bulunabilen anahtar bileşiklerin (hava, su ve mikroorganizmalar) kullanımı,
- * Reaktörlerin modüllerinde veya tek bir reaktörde basit aşamalarla büyüeyebilme,
- * İşletme ve muhafazada ki kolaylık (karıştırmalı tanklar),
- * Düşük basınç ve sıcaklık prosesleri,
- * SO₂'siz toz,
- * Sabit bir formda arsenik tasarrufu/bertarafı ve kullanım kabiliyeti,
- * Zor konsantreleri (özellikle nikelde yüksek magnezyum veya arsenik; bakırda arsenik) kullanabilme,
- * Çevre dostu bir teknik oluşu,
- * Pirometalürjik ve hidrometalürjik proseslere nazaran daha az sermaye gerektirmesi,
- * Düşük tenörlü sülfürlü cevherlerin ekonomik olarak liç edilebilmesi,
- * Pirometalürjik proseslerden daha az enerji harcamasıdır,
- * Esnek ve çok çeşitli sülfür minerallerinin her birinin veya mineral karışımlarının muamele edilmesinde uygulanabilir olması,
- * Uygulama şekli, basit sabit yatak kolonu sisteminden karıştırmalı tank liçi sistemine kadar değişebilmesi,
- * Ferröz sülfat solüsyonu şeklinde çözgeni kendiliğinden üretmesi,
- * Hiç zararlı gaz üretmezken, sıvı artıkları klasik yöntemlerle nötralize edebilmesi,
- * Kullanım sisteminin boyutundan bağımsız olması,
- * Muamele edilecek minerallere üretim kaynağında uygulanabilir olması ve böylece nakliyeden tasarruf sağlanması,
- * Basit kimyasal yöntemlerle elde edilemeyecek olan kimyasal reaksiyonlar içermesidir

(Seifelnassr and Abouzeid 2000; Gilbertson 2000; Akçıl ve Çiftçi 2003).

Bu avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır;

- * Biyoliç prosesinin hidrometalürjik ve pirometalürjik proseslere kıyasla çok daha yavaş bir proses olması,
- * Kontrolünün zor olması,
- * Biyoliç sisteminde istenen mikroorganizmaların aktif olarak varlığının sürdürülmesi gerekliliği gibi sınırlamalara sahip olması (Akçıl ve Çiftçi 2003).

Sonuç olarak Brierley (1995)'in yaptığı bir araştırmada biyoliç işleminin, kavurma proseslerine nazaran endüstriyel ölçekli bir tesis için sermayenin %12–20 ve işletme giderlerinin %10 daha az olduğu belirtilmiştir (Akçıl ve Çiftçi 2003). Bundan dolayı, biyoliç, rekabete dayalı ekonomiler gibi kullanım, genişleyebilme, sürdürülebilirlik, çevresel açıdan sağlamlık, inşasının kolaylığına dair bugünün endüstri ihtiyaçlarını karşılar. Genel olarak biyoliçin sermaye maliyetleri, geleneksel eritme ve tasfiye (refining) proseslerininkinden %50 daha düşüktür. İşletme maliyetleri de, orta ölçekli işletmelere kadar (bakır için 150 000 t/yıl civarı) daha düşüktür. Biyoliçin uyumlu bir teknoloji olması ki bu, sadece bakıra uygulanır, bir ilave avantajdır, yani, solvent ekstraksiyonu/elektroliz (SX/EW) tesislerinde besleme için uygun sulu bakır sülfat solüsyonlarını kendi üretir (Gilbertson 2000). Ayrıca; biyoliç ekonomik açıdan daha basit ve kolaydır, kompleks kimyasal tesisleri işletmek için daha az uzman gerektiği için, geleneksel proseslerden, çalıştırma ve devam ettirmede daha ucuzdurlar. Fakat bakteriyel liç prosesi eritmeye nazaran çok yavaştır. Bu, yeni tesisler için nakit akışında önemli bir gecikme ortaya çıkarması gibi daha az kar getirir. Çevresel açıdan, geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinden daha çevre dostudur. Bu sayede eritmede SO₂ emisyonu limitlerini korumak pahalı olduğundan kâra geçilebilir. Bakteri gelişimi doğallık içerdiği için, peyzaj açısından daha az zarar oluşur ve madenle çevresindeki alan nispeten zarar görmemiş olarak kalabilir. Bakteriler işletilen madenin şartlarında beslendiği için kolayca yetiştirilebilir ve çoğaltılabilir. Sülfürik asit ve H⁺ iyonu formları zemin ve yüzey suyuna sızarak çevresel zarara neden olabilir. Demir, çinko ve arsenik gibi ağır iyonlar asidik maden atıksularının drenajı sırasında sızar. Bu solüsyonun pH'sı arttığında taze suyla sulandırma sonucu asidik maden sularının

yaptığı ve literatürde “Yellow Boy” kirlenmesi denen oluşumuyla, bu iyonları hızlandırır. Bu nedenle Biyoliğin başlaması çok iyi planlanmalıdır. Bakır cevherlerinde genellikle cevherin içindeki bakır konsantrasyonu yeterince yüksek olduğu için bakır eritme işlemi biyoliçten daha ekonomik olmaktadır. Bu kazanç hızdan elde edilir ve eritme verimi onun maliyetini aklar. Ancak cevherindeki altın konsantrasyonu genellikle çok düşüktür. Bu durumda bakteriyel liçin daha düşük maliyeti, metali ekstrakte etmek için aldığı zamandan daha fazladır (Anonymous(d) 2004).

2.5.3. Biyoliçi etkileyen faktörler

Liçin etkinliği büyük ölçüde, liçlenebilen cevherin kimyasal ve mineralojik kompozisyonuna ve mikroorganizmaların yeteneğine bağlıdır. Metal ekstraksiyonunun maksimum verimleri, liç şartlarının sadece bakterilerin optimum gelişim şartlarına uygun olduğu zaman elde edilebilir (Bosecker 1997). Asit ortamlardaki metal biyoliçi bir dizi farklı faktörler tarafından etkilenir (Çizelge 2.2). Liç ortamının mikrobiyolojik faktörleri kadar, fizikokimyasal faktörleri de hız ve verime etki eder. Buna ilaveten, liç edilebilmeleri için katıların özellikleri büyük öneme sahiptir (Brandl 2001).

Asidofilik mikroorganizmalar vasıtasıyla aracı olunan metal oksidasyonu; organik bileşikler, yüzey-aktif ajanları, solventler veya spesifik metaller gibi değişik bir tür faktörle inhibe edilebilir. Organik bileşiklerin varlığı, *T. ferrooxidans*'ın pirit oksidasyonunu (ekstrakt verimi) inhibe etmiştir. Biyoliç ortamında bulunan belirli metaller liç verimliliğini düşürmesi nedeniyle mikrobiyal gelişimi inhibe edebilir. Bakır, nikel, uranyum veya toryum ilaveleri zıt bir şekilde bakır ve nikelden daha yüksek toksisiteler gösteren uranyum ve toryumla *T. ferrooxidans* tarafından Fe(II) oksidasyonunu etkiler. Biyositler, istenmeyen organizmaları bastırmakta seçimli engelleyiciler olarak dışarıdan ilave edilirler. (Brandl 2001).

Çizelge 2.2. Bakteriyel mineral oksidasyonu ile metal hareketliliğine etki eden faktör ve parametreler (Brandl 2001)

FAKTÖR	PARAMETRE
Bir biyoliç ortamının fizikokimyasal parametreleri:	Sıcaklık, pH, redoks potansiyeli, O ₂ içeriği ve elde edilebilirliği, CO ₂ içeriği, kütle transferi, nutrient (besin) elde edilebilirliği, Fe(III) konsantrasyonu, basınç, yüzey gerilimi, engelleyicilerin varlığı
Bir biyoliç ortamının mikrobiyolojik parametreleri:	Mikrobiyal çeşitlilik, popülasyon yoğunluğu, mikrobiyal aktiviteler, mikroorganizmaların uzaysal dağılımı, metal toleransı, mikroorganizmaların adaptasyon yetenekleri
Liç edilebilecek minerallerin özellikleri:	Mineral tipi, mineral kompozisyonu, mineral yayılımı, tane boyutu, yüzey alanı, porozite, hidrofobitesi, galvanik etkileşimler, ikincil minerallerin oluşumu
Prosesleme:	Liç şekli (yerinde, yığın, dökme, tank liçi), pülp yoğunluğu, karıştırma hızı (tank liçinde), yığın geometrisi (yığın liçinde)

80 gL⁻¹'lik pülp yoğunluklarındaki kuvars partikülleri Fe(II) varlığında özellikle *T. ferrooxidans* ile kovelitin oksidasyonunu hemen hemen tamamıyla engellemiştir. Aynı zamanda *Thiobacillus* vasıtasıyla salgılanan diğer metabolitler metal liçi verimlerini artırabilirler. Sülfür partiküllerinde *T. ferrooxidans*'ın gelişimi elementer sülfürün oksidasyonunu kolaylaştıran biyosülfaktantlar gibi davranan metabolitlerin salgılanmasına yardım eder. Bu hem de *Thiobacillus caldus*'un, organik bileşiklerin salgılanmasıyla liç ortamlarında hetetrofik organizmaların gelişimini destekleyen bir hipotezdir ve yüzey aktif maddelerin gelişimiyle katı sülfürün çözünümünü destekler (Brandl 2001). Bir bakteriyel oksidasyon tesisinde var olan bakteriyel popülasyon ve onun sülfür mineralini ilgilendiren oksitleme yeteneği, ortamlarında bulunan şartlarla etkilenir. Popülasyonu etkileyen çevresel faktörler; sıcaklık, besinler, asidite (pH), substrat veya enerji kaynağı ve çözünmüş metal türlerini kapsar (Spencer 2001).

Biyooksidasyon işleminin meydana geldiği ortamın fizikokimyasal şartları (sıcaklık, pH, redoks potansiyeli, oksijen ve karbon dioksit içeriği, besinler vb.), ortamın mikrobiyolojik şartları (mikrobik farklılıklar ve aktiviteler, bakteri popülasyonu, bakteri

dağılımı vb.), oksidasyona maruz kalan minerallerin özellikleri (mineral tipi, yapısı ve dağılımı, tane boyutu, yüzey alanı, yüzey özellikleri, porozite vb.) ve işlem şartları (işlemin tipi (yerinde, yığın veya karıştırmalı tank), pülpün katı oranı, karıştırma hızı, yığın geometrisi vb.) bakteriyel oksidasyonda etkili olan faktörlerdir. Aşağıda bu önemli parametrelerden bazıları kısaca açıklanmıştır (Çelik 2005).

Besinler (Nutrientler): Sülfürlü materyallerden metal ekstraksiyonu için kullanılan mikroorganizmalar kemolitoototrafiktir ve gelişimleri için sadece inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Mineral besinleri, liç edilecek materyalden ve çevreden elde edilir. Demir ve sülfür bileşikleri optimum gelişim için amonyum, fosfat ve magnezyum tuzlarıyla tamamlanabilir (Bosecker 1997). Bakteri kültürlerini izole etmek için temel besin ihtiyaçları; özel türlere bağlı olan iz elementlerinin bir kompozisyonuyla beraber azot, potasyum ve fosfordur. Aşağıda bazı bakteri kültürlerinin seçimi için besin karışımında azot/fosfor oranları verilmiştir (Spencer 2001).

<u>SECİLEN KÜLTÜR</u>	<u>(AZOT/FOSFOR) ORANI</u>
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	1,318
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	0,113
Biox	7,910
Mintek	0,730

Bakterilerin tümü amino grup asitler, DNA ve diğer bileşiklerin oluşumu ile gelişmelerine destek olması açısından amonyum (NH_4^+) ve fosfat (PO_4^{3-}) iyonları [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve H_3PO_4 formunda ilave edilir] ve bazı eser elementlerine ihtiyaç duyarlar. Mg^{+2} , K^+ vb. gibi gerekli eser elementleri genelde cevher veya konsantrede bol miktarda bulunmaktadır. NH_4^+ ve PO_4^{3-} iyonları karıştırmalı tank sistemine ilave edilirken, NH_4^+ yığın işlemlerinde bazen kullanılır (Çelik 2005).

Oksijen (O_2) ve karbondioksit (CO_2): Bakterilerin katalizör etki yaptığı redoks tepkimelerinde açığa çıkan elektronları aldığı için oksijene gereksinim duyulmaktadır. Tanklara verilen toplam oksijenin kullanılan miktarına oranını belirten oksijen kullanım verimi karıştırmalı tanklarda %30–40, yığın işleminde ise %20–30 dur. Karıştırmalı

tanklarda çözülmüş oksijen seviyesi tankın üst kısımlarında yaklaşık 2 mg/L olmalıdır. Bu seviye hidrostatik basınçtan dolayı tankın alt kısımlarında daha yüksektir. Bu seviyeden daha düşük oksijen miktarlarında oksidasyon hızı yavaşlamaktadır. CO₂ organizmaların proteinler, DNA, karbonhidratlar vb. gibi hücresel bileşiklerini yapabilmeleri için gerekli karbonun sağlanmasında kullanılır. CO₂ oksidasyon için ortama verilen havadan veya tanklara pH kontrolü amacıyla verilen kireçtaşından sağlanmaktadır (Çelik 2005). Gazlı bileşikler de metal liçini etkileyen inhibitör (engelleyici) özellik gösterebilirler: konsantrasyonu (>10 mg/L⁻¹) olan CO₂ sulu fazı, (pirit-arsenopirit-pirit) cevherinde *T. ferrooxidans*'ın gelişimini engeller. CO₂'nin optimal konsantrasyonlarının 3-7 mg/L⁻¹ arasında olabileceği bulunmuştur. CO₂'li liç sıvıları ilavesiyle liç hızlarının artışı ve bakteriyel liçin uyarıldığına dair raporlar vardır. Liç bakterilerinin yüksek aktivitesi ve iyi gelişimi için uygun oksijen miktarı ön şarttır. Bu; laboratuarda havalandırma, karıştırma veya çalkalamayla yapılabilir. CO₂ sadece zorunlu karbon kaynağıdır fakat ilavesi gerekmez (Bosecker 1997).

Asidite (pH): Doğru pH değerinin ayarlanması liç bakterilerinin gelişimi için gerekli bir şarttır ve metallerin çözünümü için mutlak gerekir. 2,0–2,5 arasındaki pH değerleri Fe(II) ve sülfürün bakteriyel oksidasyonu için optimum değerdir. 2,0'ın altındaki pH değerleri *T. ferrooxidans*'ın engellenmesine neden olur fakat asit ilavesini artırmakla daha düşük pH değerlerine bile adapte edilebilir. (Bosecker 1997). Solüsyonlar için kullanılan pH aralıkları aşağıda verilmiştir. *T. ferrooxidans* ve *L. Ferrooxidans*'ın sırasıyla 1,05 ve 1,12'lik nihai pH değerlerine liç sistemlerinde inebildiği ve *T. thiooxidans*'ın pH'yı 0,5–0,8'e düşürme yeteneği olduğu bildirilmiştir (Spencer, 2001).

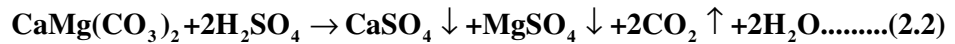
Thiobacillus Türleri	pH
<i>denitrificans</i>	6-8
<i>neapolitanus</i>	5-8
<i>novellus</i>	6-8
<i>thioparus</i>	6-8
<i>intermedius</i>	3-7
<i>perometabolis</i>	3-7
<i>thiooxidans</i>	2-5
<i>ferrooxidans</i>	1,5-4
<i>acidophilus</i>	2-4
<i>organoparus</i>	2-5

Helle and Onken (1987) piritin pH 1,5’da liç işleminde *Leptospirillum ferrooxidans*’ın *Thiobacillus ferrooxidans*’ın yerine geçtiğini, pH 1,5–2,3’e yükseldiğinde ise *Thiobacillus ferrooxidans*’ın baskın bakteri olduğunu belirtmektedir. *L. Ferrooxidans*’la *T. ferrooxidans* aside benzer reaksiyon gösterirler fakat *Leptospirillum*’la piritin çözünümü daha hızlıdır. pH sadece mevcut bakterinin türlerine değil, aynı zamanda oksidasyon hızına da etki edebilir. Boon and Heijnen (1993), pH artışının *Thiobacillus* ile pirit oksidasyon hızını negatif etkileyebileceğini bildirmiştir (Spencer 2001). Biyooksidasyonda önemli tüm bakteriler asidofilik özelliktedir ve en uygun performanslarını pH 1,2–2,3 aralığında gösterirler. pH 2,5’den daha büyük olursa çözülebilir demir hidrolize olmakta ve çökelmektedir. Bu ise bakterilerin enerji kaynağı olan Fe(II) ve sülfürlü minerallerin oksitleyicisi Fe(III) miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Ortamın pH değeri baskın bakteri türünü belirlemede ve oksidasyon tepkimelerini etkilemektedir. Bazı sülfür minerallerinin oksidasyon tepkimeleri asit oluştururken, birtakım ikincil tepkimeler ile ortamın asitlik derecesi etkilenmektedir. Bu ikincil tepkimelere örnekler 2.1 ve 2.2 numaralı denklemlerde verilmiştir. İşletmelerde pH değeri sönmüş kireç veya kireçtaşı ilavesi ile kontrol altında tutulmakta ve kireçtaşı ilavesi ile bakteriler için gerekli olan CO₂ de ortama verilmiş olur (Çelik 2005).

Ferrik arsenatın çökmesi (asit üretimi):



Karbonatların, örneğin dolomitin asidik çözünmesi (asit tüketimi)



Çözünmüş metal türleri ve mineral substratı (enerji kaynağı): Liç substratının mineralojik kompozisyonu birincil derecede önemlidir. Cevher veya gang materyalinin yüksek karbonat içermesi durumunda, liç sıvısının pH’sı artar ve inhibisyon veya bakteriyel aktivitenin tamamen ortadan kalkması meydana gelir. Liç bakterisinin gelişimi için gereken düşük pH değerleri dışarıdan asit ilavesiyle elde edilebilir, bu yapılmazsa sadece jips oluşumuna ve çökmesine neden olmaz, aynı zamanda prosesin maliyeti de etkilenir. Liç hızı substratın toplam yüzeyine de bağlıdır. Tane boyutundaki azalma; daha yüksek metal verimlerinin toplam kütlede değişim olmaksızın elde

edilebilmesi için, toplam tane yüzeyi alanında bir artış anlamına gelir. Yaklaşık 42 µm'lik bir tane boyutu optimum kabul edilir. Toplam mineral yüzey alanını büyütme, pülp yoğunluğunda artışla elde edilir. Pülp yoğunluğundaki artış, metal ekstraksiyonunda artışa neden olabilir fakat liç bakterilerinin gelişiminde toksik etki veya engelleyiciye sahip belirli bileşiklerin çözünümü de keza, artacaktır (Bosecker 1997). Substratta gelişen bakteri, baskın türlerin, hatta aynı türlerin yeteneklerini etkileyebilir. *Leptospirillum* gibi bakteriler enerji kaynağı olarak sadece demirden yararlanabilir oysa *T. thiooxidans* enerji kaynağı olarak bir sülfür bileşiğine ihtiyaç duyar. *T. ferrooxidans* doğru şartlarda geliştiği zaman enerji kaynağı olarak hem indirgenmiş sülfür bileşiklerinden hem de, Fe(II)'den az çok yararlanabilir. *T. thiooxidans* enerjisi için oksitleyebildiği indirgenmiş sülfür bileşiğine ihtiyaç duyar. Bu uygun sülfür bileşikleri; sülfür mineralleri, elementer sülfür ve tiyosülfattır. Tiyosülfat, onu en hızlı sülfür oksitleyicilerden biri yaparken, aynı hızda elementer sülfürü oksitleyebilen nadir *Thiobacillus* türlerinden biri budur. *T. thiooxidans*'ın sülfürlü mineraller hariç sadece elementer sülfürü oksitleyebildiğini ve bakteriyel oksidasyondaki rollerinin, sülfür minerallerinin Fe(III) liçi vasıtasıyla üretilen elementer sülfürü gidermek olduğu bildirilmiştir (Spencer 2001).

T. ferrooxidans hem Fe(II) iyonunu hem de elementer sülfürü oksitleyebilir. Bakteriler substrat olarak sülfürle geliştiği zaman Fe(II) iyonu oksidasyon kapasiteleri azalır. Bundan başka, düşük pH'da bakteri sadece Fe(II) iyonunu oksitleyebilir ve elementer sülfürün bakteriyel oksidasyonu sadece daha düşük oksidasyon potansiyellerinde üretilir. Bakteri, oluşumunda sülfür oksidasyonu için katı yüzeyiyle direk temasta olması gerekir. Bu yüzden sülfür oksidasyonunun ilk basamağı, bakterinin katı yüzeyine tutunmasıdır. Bir *T. ferrooxidans* kültüründe gelişen substratın, kültürün hidrofobitesini etkilediğini ve mineral yüzeylerine tutunmaya meyilli olduğu belirtilmiştir. Genellikle sülfürde gelişmiş hücreler daha hidrofobiktir ve hidrofobik minerallere ve elementer sülfüre daha kolay tutunurlar. Demirde gelişmiş hücreler, sülfürde gelişmişlerden daha az hidrofobiktir ve kovelit gibi daha az hidrofobik minerallere tamamen tutunurlar. Demirde gelişmiş hücreler, demir olmadığında bile koveliti liçleyebilirler, fakat orijinal olarak elementer sülfürde gelişmişlerse aynı hücreler, bu minerale atak yeteneklerini

tamamen kaybederler. Oksidasyon hızları da substrat tarafından etkilenir. Demirde gelişen bakteri, sülfürde gelişen hücrelerce sergilenen demir oksidasyon hızınının 32 katına sahipken, sülfürde gelişen bakteriler, demirde gelişen bakterilerin sergilediği sülfür oksidasyon hızınının 3 katına sahiptir. Bir kültürün ilgili mineralin devam eden oksidasyonuna müsaade etmesi için doğru substratta tutunması önemlidir. Yanlış şartlar, proses uygulanabilirliğinin kaybıyla paralel olarak minerale karşı oksidatif yeteneğin kaybına da neden olabilir. (Spencer 2001).

Sugio *et al.* (1989), sülfür tuzlarına ekli Fe(II)'nin yüksek konsantrasyonunun (0,108 M üzeri), enerji kaynağı olarak sülfürü kullanan *T. ferrooxidans*'ı inhibe ettiğini bildirmiştir. Piritin kimyasal oksidasyon hızı, pirit yüzeyinin aktif kısımlarının kullanımında Fe(III) ve Fe(II) arasındaki rekabet nedeniyle Fe(II) konsantrasyonu artışıyla azalır. Düşen pH, oksidasyon hızına negatif etkileyebilir. Engelleyici şartlar altında *L. ferrooxidans* ve *T. ferrooxidans*'ın sürekli gelişimi, *T. ferrooxidans*'ın (<%5'lik bakteri) hemen hemen tamamen kısıtlanmasına neden olabilir. 50 mM değerindeki Fe(II)'de *T. ferrooxidans*'ın sürekli gelişimi, katılara tutunma yeteneklerini etkileyebilir. Bu durum, sülfür oksidasyonunu başlatmak ve sürdürmek için yüzeylere tutunmada bakteriyel hücrelerin gerekli olması nedeniyle, oksidasyonu etkileyebilir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki kinetiklerde oksidasyon kinetiklerinin engellenmesi, Fe(III) konsantrasyonlarında %50'lik bir azalmayla, 35 g/L'den 9 g/L'ye düştüğü bildirilmiştir. *L. ferrooxidans*, daha yüksek Fe(III) konsantrasyonlarıyla *T. ferrooxidans*'dan daha az engellenir. *T. ferrooxidans*'ın gelişimindeki azalmanın 5 g/l'lik Fe(III)'de başladığı bildirilmiştir. *L. ferrooxidans*'ın, sülfatın ortaya çıkmasıyla demirin azalması arasında bir geri kalma süresi (lag fazı) oluşumuyla piriti oksitleme yeteneği vardır. Bu geri kalma süresi, kimyasal oksidasyon başlamadan önce enerji için elementer sülfürden yararlanmak için sülfür oksitleyen bakteri açısından bir fırsattır. (Spencer 2001).

As(III) ise arsenopiritin bakteriyel oksidasyonunun ilk ürünüdür. Bir reaktörde As(III)'ün normal seviyesi 20 mM (1,5 g/L) civarındadır ki, bu seviye oksidasyon hızınının verim hızından 10 kat daha hızlı olduğunu gösterir. Çok iyi adapte olmuş bir

kültürde böylesi bir konsantrasyon durumu bakteriye toksisite etkisi yapmaz. As(III), As(V)'den yaklaşık üç kat daha toksiktir ve As(III) konsantrasyonunda ani bir artış kültüre çok zarar verebilir. Bakteriyel kültürler böylesi yüksek As(V) seviyelerine uyumda kullanılırlar ve bir adapte olmuş kültüre toksik değildirler. As(V) toksisitesi sadece adaptasyonun ilk evresinde tehlikelidir ve kültürler, uygun seviyelere direnç göstermeye evvelce adapte edilmiş tesis işletmesinde kullanıldıkları için sadece bir laboratuvar problemidir (Spencer 2001).

Metal sülfürlerin liçi, sızıntı suyundaki (leachate) metal konsantrasyonunda artışa eşlik eder. Genellikle, liç organizmaları (özellikle thiobacilli) ağır metallere yüksek toleranslıdır ve farklı türler 112 g/L Zn, 55 g/L Cu veya 50 g/L Ni'e bile tolerans gösterebilirler. Bazı türlerin farklı ırkları ağır metallere tamamen farklı hassasiyetler gösterebilirler. Çok sık olarak, metallerin daha yüksek konsantrasyonlarına tek türleri adapte etmek ya da metal veya substratların konsantrasyonunu dereceli artırarak özel substratları adapte etmek mümkündür (Bosecker 1997).

Redoks Potansiyeli: Bakterilerin biyoliç mekanizmasındaki en önemli konularından biri ortamın redoks potansiyelidir. Fe(II)'nin oksidasyonu (Fe(III)/Fe(II) oranının büyümesi) artan redoks potansiyeli ile yükselmektedir. Bu potansiyel değeri, hedeflenen sülfürlü minerallerin oksitlenebilmesi için yeterince yüksek olmalıdır. Bunun için ise cevher yapısında gereken miktarda çözülebilir demir bulunmalıdır. Sülfürlü minerallerin oksidasyonu Fe(III) tüketmekte ve bunun sonucunda ortamda Fe(II) konsantrasyonu yükseldiğinden redoks potansiyeli düşmektedir. Redoks potansiyelinin düşmesine engel olmak amacıyla, işletme şartları Fe(II)'nin mikroorganizmalar tarafından geri oksitlenmesi için elverişli olmalıdır. Karıştırmalı tanklarda yüksek redoks potansiyelinin oksidasyon işlemi süresince sağlanması için, ortamda bakterilerin ihtiyaç duyduğu her şeyin (O₂, CO₂, asidik şartlar, besinler, en uygun sıcaklık değeri vb.) optimum değerlerde olması gerekmektedir. Rawlings et al. (1999) redoks potansiyelinin düşük olması durumunda *T. ferrooxidans*'ın daha hızlı büyüme oranına sahip olmalarından dolayı ortama egemen olacaklarını, potansiyel değerinin Fe(III)/Fe(II) oranının

artmasına bağlı olarak yükselmesi durumunda ise *L. ferrooxidans*'ın Fe(II)'ye olan daha yüksek eğiliminden dolayı ortama egemen olacağını belirtmektedir (Çelik 2005).

Yüzey aktif maddeler (surfaktantlar) ve organik ekstraktantlar: Solvent ekstraksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler ve organik bileşikler genellikle liç bakterilerinde inhibe edici bir etkiye sahiptirler. Solvent ekstraksiyonu, yüklü solüsyondan metallerin giderimi ve konsantrasyon için tercih edilir. Bakteriyel liç ve solvent ekstraksiyonu birleştiği zaman, solventler sulu fazda zenginleşir ve verimsiz (ürünsüz) solüsyonun liç işlemine yeniden beslenmesinden önce giderilmesi gerekir (Bosecker 1997).

Sıcaklık: Her bakteri grubunun etkin olduğu bir sıcaklık aralığı bulunmaktadır ve bu nedenle sıcaklık biyooksidasyonu açık bir şekilde etkilemektedir. Genel olarak kimyasal tepkimeler daha yüksek sıcaklıklarda daha hızlı ilerlemektedir. Teorik olarak sıcaklıktaki 10°C'lik bir artış tepkime hızını iki kat arttırmaktadır (Brierley and Briggs 2002). Bu nedenle biyooksidasyon devreleri her bir bakteri grubu için belirli olan sıcaklık aralığında olmak koşuluyla, bakteri için uygun olan en yüksek sıcaklık değerinde çalıştırılırlar. Sülfürlü refrakter yapıları değerli metallerin yığın liç işleminde sıcaklığın yükseltilmesi ile altın kazanım oranı, kireç veya siyanür tüketimi artmaksızın ilerlemektedir (Çelik 2005). Biyohidrometalurjik proseste önemli olan mikroorganizmalar, üstün oldukları sıcaklık aralığına göre üç gruba ayrılabilir:

- * Mezofiller (*Thiobacillus*, *Leptospirillum* gibi)
- * Orta-Termofiller (*Sulfobacillus* gibi)
- * Ekstrem-Termofiller (*Sulfolobus* gibi)

Sadece ilk iki grup, sülfür minerallerinin bakteriyel oksidasyonunda ticari olarak uygulanmıştır. Mezofiller 45°C'nin altındaki sıcaklıklara egemendir, orta-termofiller ise, 45–60°C arası sıcaklıklara egemendir. Ekstrem-termofiller laboratuarda çok fazla denenmiş fakat henüz büyük bir ölçekte denenmemiştir. Brierley (1997), sıcaklık yükselmesi ve düşmesiyle biyoyığın liçinde oluşabilen bakteriyel başarıyı belirtmiştir.

Sıcaklık değiştirilince bir diğeriyle değiştirilebildiğinden bir türün ilerlemesi mümkündür fakat türlerin çalışma sıcaklığının aşılması da olabilir. Verilen bir sıcaklık aralığında, temsil edilen grupların iki tane olması ihtimali de vardır (Spencer 2001). *T. ferrooxidans*'la Fe(II) ve sülfür oksidasyonu için optimum sıcaklık 28–30°C arasındadır. Daha düşük sıcaklıklarda metal ekstraksiyonunda bir azalma oluşacaktır, fakat 4 °C'de dahi bakır, kobalt, nikel ve çinko çözünümü gözlenmiştir. Daha yüksek (50-80°C) sıcaklıklarda termofilik bakteriler liçleme için kullanılabilir. (Bosecker 1997). Genel bir kural olarak kinetik çalışmalar, sıcaklıkta 10°C'lik artışla, yaklaşık iki katı kimyasal reaksiyon hızı olacağını gösterir. Bozunum hızının bazı mineraller için 40–50°C'de en hızlı olmasına rağmen, diğer durumlarda 70°C üzeri sıcaklıklar ekonomik açıdan uygulanabilir olması için yeterli hızdaki proses için gerekir. Sıcaklıktaki artış bakır verimini de iyileştirebilir çünkü mineral yüzeyini saran sülfür ve diğer oksidasyon verimlerinin miktarı azalır. Doğal olarak organizmaların farklı tipleri ısı değişimleri olarak mineral indirgeme proseslerine baskındır (Rawlings *et al.* 2003).

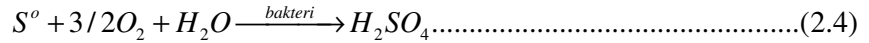
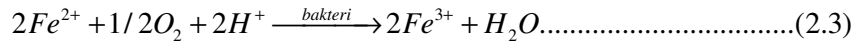
Tane boyutu: Genel olarak tane boyutu düştükçe oksidasyon hızı artmaktadır. Karıştırmalı tank sistemlerinde küçük taneler pülpün görünür viskozitesini yükseltmekte ve oksijenin transfer oranını düşürmektedir. Karıştırmalı tank sisteminde %80'i 53–75 µm'den ince olan tane boyutu ideal olarak kabul edilmektedir. Yığın sisteminde ise kırma boyutu, sülfürlü tanelerin oksitlenmesini sağlayacak boyutta olmalıdır (Çelik 2005).

Sülfür tanelerinin yüzey özellikleri: Bakteriler ve reaktifler (Fe(III), H₂SO₄ ve besinler) oksidasyonun başlayabilmesi için mineral yüzeyi ile temas etmelidir. Yüzeyde eğer oksitli tabaka varsa veya yüzey flokülant tabakası ile kaplanmış ise temas mümkün olmamaktadır. Yüzey kaplanmasının etkisini en aza indirmek için, kısmen oksitlenmiş konsantrelerin ve flotasyon konsantrelerinin tekrar öğütülmesi işlemi uygulanmaktadır. Tüm cevhere yığın işlemi uygulanan sistemlerde ise öğütme işlemi uygulanmadığı için, yığınlardaki oksidasyon süresinin karıştırmalı sistemlere göre yüksek olması doğaldır (Çelik 2005).

Katı oranı: Karıştırmalı tank sistemlerinde pülün katı oranı, oksijenin gaz fazından su fazına aktarım oranını etkilemektedir. Oksijen ve karbon dioksitin aktarım oranının sınırlanmasının önüne geçilmesi için, çoğu karıştırmalı oksidasyon sistemleri %20 veya daha düşük katı oranında çalıştırılmaktadır. Deng *et al.* (2000) düşük tenörlü refrakter altın cevherleri ile yaptıkları araştırmada katı oranının oksidasyon hızını önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Demir ve arseniğin liç oranı katı oranındaki artış ile birlikte düşmüştür. Katı oranının %10 dan %20 ye yükseltilmesi durumunda arseniğin liç oranı sırasıyla %70 seviyelerinden %25 değerlerine düşmüştür (Çelik 2005).

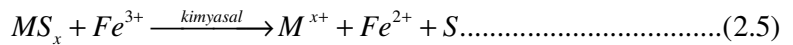
2.5.4. Biyoliç mekanizmaları

Asidofilik bakteriler için demir ve kükürt, farklı doğal ortamlarda bakterilerin gelişmesi için önemli bir enerji kaynağıdır. Bakteri yardımıyla gerçekleştirilen liç işlemi, kuvvetli bir oksitleyici reaktif olarak hareket eden Fe(III)'ün ortamda bulunması ile hızlanmaktadır. Biyoliç, sülfür bileşikleri ve Fe(II)'nin bakteriyel oksidasyonu ile üretilen Fe(III) (2.3 nolu denklem) ve sülfürik asidin (2.4 nolu denklem) konsantrasyonuna bağlı olmaktadır.

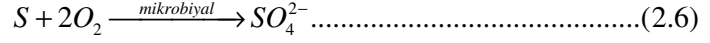


Biyoliç prosesi için mikrobiyolojik mekanizma 1950'lere kadar net bir şekilde tanımlanamamıştır. Bakır çözünmesi, çeşitli asidofilik (asit sever) bakteriler tarafından meydana getirilmektedir. Bu tür bakteriler, cevhere doğrudan tutunmayla veya oksitleyici bir reaktif (genellikle asidik çözeltide Fe(III) iyonu) üretimi ile sülfürlü cevherleri oksitlemektedirler (Akçıl ve Çiftçi 2003).

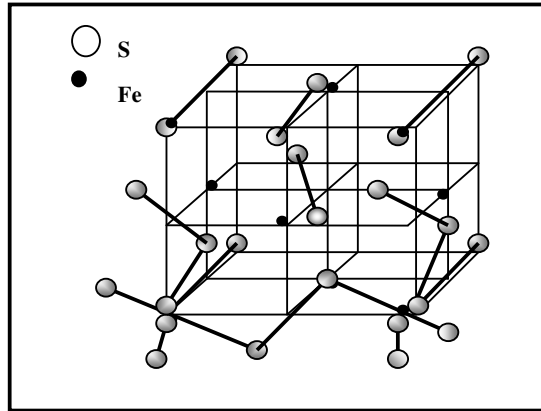
Minerallerle temel asidik veya oksidatif Fe(III) reaksiyonuna neden olan sülfür minerallerinin biyooksidasyonu arasında uyum vardır ve 2.5 nolu denklemle gösterilebilir;



Metal sülfür iyonlarının çözünümünden başka, Fe(II) ürünü ve bazı temel sülfür bileşikleri (S) vardır. Bunlar mikrobiyal büyüme için substrattan gelen temel sülfür bileşikleri ve Fe(II) dir (2.6 ve 2.3 nolu denklem) (Hansford and Vargas 2001).



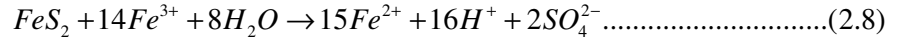
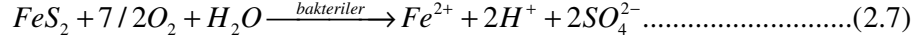
Pirit oksidasyonu: Sık oluşan ve sülfür döngüsü için en önemli metal sülfür olması sebebiyle, oksidasyon mekanizmasını ve aracı sülfür bileşiklerini açıklamak için model madde olarak seçilmiştir. Pirit ekonomiyi de ilgilendirir çünkü uranyum ve altın cevheriyle çok ilgilidir. Bundan başka, kömürdeki ana sülfür bileşiklerinden biridir ve uzaklaştırılması gerekmektedir. Genellikle, çevrede ve liç işlemlerinde çözülmüş oksijen veya demir(III) iyonları pirit için oksitleme ajanlarıdır. Molibden, tungsten ve pirit indirgemesi üzerine çalışmalar göstermiştir ki, bu metal sülfürler demir(III) iyonlarında olduğu gibi, bir oksitleme saldırısıyla sadece indirgenirler. Bu yüzden biyoliç mekanizmalarını açıklamak için öncelikle piritin oksidasyonu üzerinde durulmalıdır. Bunun için mineraloji, moleküler yörünge ve valans bağ/bant teorilerini göz önünde bulundurmak gerekir. Pirit kristal kafesinde kükürt kısmı, bir disülfür olarak oluşur. Yapı, Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Sand *et al.* 2001).



Şekil 2.1. Piritin kristal yapısı (Vaughan and Craig 1978)

Balcı vd (2006), piritin demir ve sülfür elementlerini içeren en yaygın sülfür minerali olduğunu, bu yüzden de oksidasyonu bu elementlerin döngüsünün kontrol ettiğini

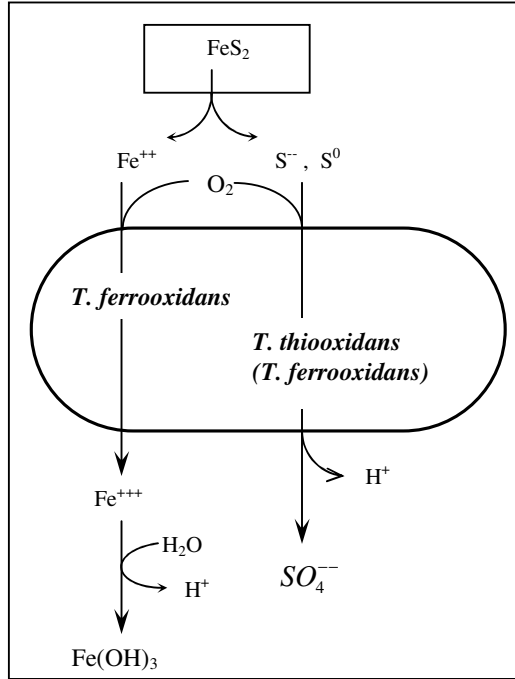
bildirmiştir. Ayrıca piritin oksidasyonu, metaller açısından zengin, düşük pH değerlerine sahip asit maden sahası olarak bilinen çevre problemlerine neden olduğunu da bildirmişlerdir. Piritin sülfata oksitlenmesi aşağıda verilen 2.7 ve 2.8 numaralı denklemlerle açıklanmaktadır. Burada özet olarak 2.7 numaralı denklem direk, 2.8 numaralı denklem ise dolaylı mekanizma olarak adlandırılmaktadır.



Bu reaksiyonlar, piritin oksitleyicisi [O_2 'ye karşı Fe(III)] ve sülfatın oksijen kaynağı açısından farklılık sergiler. 2.7 numaralı denklem kimyasal olarak meydana gelmekte fakat *Thiobacillus ferrooxidans* tarafından hızlandırılır ve ortamdaki moleküler oksijenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. 2.7 numaralı denkleme oranla, Fe(III) piriti 2.8 numaralı denklemde belirtildiği gibi kimyasal olarak hızla oksitlemektedir. Ancak 2.8 numaralı denklemin oluşması yukarıda verilen 2.3 numaralı denklemle sınırlıdır. 2.7 ve 2.8 numaralı denklemlerde görüldüğü gibi, sülfatın oksijeni, izotop bileşimi birbirinden farklı sudan (< %0) ve/veya moleküler oksijenden (%23,5) sağlanmaktadır. Bu nedenle, eğer sülfat orijinal oksijen kaynağını koruyorsa, piritin oksidasyon şekli sülfatın oksijen izotop değerleri tespit edilerek ortaya konabilir. Oksijen ve sülfür izotoplarının sülfür minerallerinin oksidasyon jeokimyasını ortaya koymak için kullanılmasının ana sebebi, oksidasyon işlemlerinin sülfür minerali, su ve moleküler O_2 arasındaki işlemleri içermesidir. Diğer bir ifadeyle, sülfür ve oksijen izotopları oksidasyon işlemlerinin direkt tanıklarındır. Bir elementin izotoplarının kütleleri birbirinden farklıdır. Bu farklılık, izotopların fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylara karşı farklı davranmalarına neden olur. Bakteriler, bir elementin kütle açısından hafif olan izotopunu tercih ederler ve biyolojik reaksiyonlar sonucu oluşmuş ürün, kimyasal reaksiyonlara oranla farklı bir izotop değeri sergiler. İzotopların bileşimindeki bu farklılıklara dayanılarak, biyolojik izler ortaya konabilmektedir (Balci vd 2006).

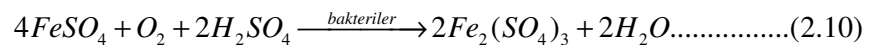
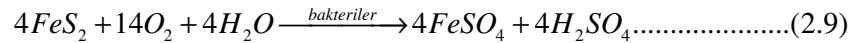
Direk (doğrudan) bakteriyel liç: Biyoliç mekanizmalarında “direk” (doğrudan) ve “dolaylı” olmak üzere iki sistem vardır. Günümüzde biyoliç prosesleri, suda çözünmeyen metal sülfürleri biyokimyasal oksidasyon reaksiyonları yoluyla çözülebilir metal sülfatlara dönüştüren *T. ferrooxidans* gibi bakterilerin aktivitelerine bağlıdır. En

önemli reaksiyon adımları aşağıda verilen denklemlerle özetlenmiştir. Metaller, direk ve dolaylı bakteriyel liç vasıtasıyla sülfür minerallerinden serbest kalabilirler (Bosecker 1997). Biyoliç bakteriler tarafından etkilenir (Şekil 2.2). Çözünüm mekanizmasıyla ilgili birçok çalışma *T. ferrooxidans* ile yapılmıştır. Direk mekanizmada bakteri ve sülfürlü mineral arasında fiziksel bir temas vardır ve metal sülfata oksitleme çeşitli aşamalarla (tamamen biyolojik tepkimelerle enzimatik olarak) meydana gelmektedir. Direk bakteriyel liç işleminde sülfürlü mineral, herhangi bir ara ürün oluşmaksızın bakteriler tarafından oksitlenmektedir. Genelde sülfatlar çözünür olmasına rağmen, ağır metal sülfürler sulu asidik liç ortamında çözünemezler (Akçıl ve Çiftçi 2006).

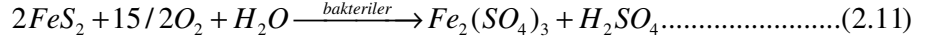


Şekil 2.2. *T. ferrooxidans* ile pirit veya markasitin doğrudan çözünümü (Näveke 1986)

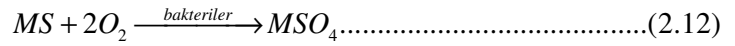
Direk bakteriyel liçte, sülfür minerali yüzeyi ile bakteriyel hücre arasında fiziksel bir temas/bağlantı vardır ve sülfata oksidasyon birkaç enzimatik kataliz adımıyla oluşur. Bu proseste pirit 2.9 ve 2.10 nolu reaksiyonlara göre demir (III) sülfata oksitlenir;



Piritin direk bakteriyel oksidasyonu en iyi 2.11 nolu denklemlle özetlenebilir.



Torma'nın (1971, 1977) araştırmaları, demir içermeyen metal sülfürlerin direk etkileşimde *T. ferrooxidans* tarafından oksitlenebildiğini göstermiştir; kovellit (CuS), kalkosit (Cu₂S), sfalerit (ZnS), galen (PbS), molibdenit (MoS₂), stibnit (Sb₂S₃), kobalt (CoS), millerit (NiS). Bu yüzden, direk bakteriyel liç 2.12 nolu reaksiyona göre de tarif edilebilir (MS=Metal sülfür);



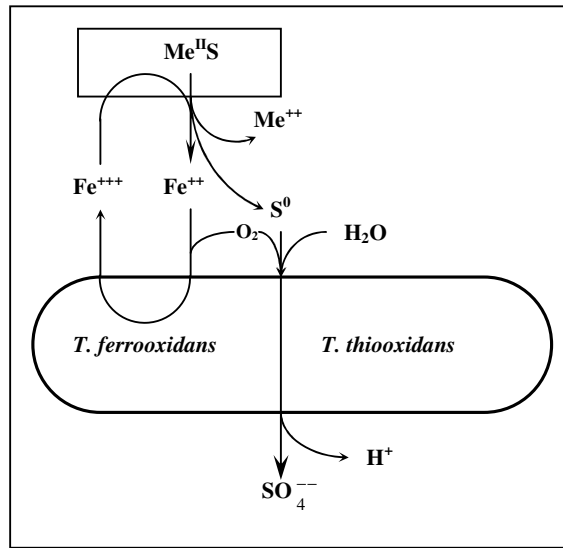
Bakterilerin mineral yüzeyi ile sıkı temasta olması gerektiğine dair birçok kanıt vardır. Tutunma mekanizması ve metal çözünümünün başlaması tam anlamıyla anlaşılammıştır. Belli ki, bakteriler tüm mineral yüzeyine tutunamıyor fakat kristal bozuklukların olduğu özel yerlerini tercih ediyorlar ve metal çözünümü elektrokimyasal etkileşimler sayesinde oluyor (Bosecker 1997). Direk mekanizma yukarıda verilen 2.3 ve 2.7 nolu reaksiyonlarla da açıklanabilir (Sand *et al.* 2001);

Dolaylı (indirek) bakteriyel liç: Dolaylı mekanizma esasen, bir metal sülfürü çözme ve demir(III) iyonlarının oksitleme hareketinden oluşur. Bu kimyasal reaksiyonun esasında, demir(II) iyonları ve elementer sülfür (S⁰) üretilecektir. Bu bileşikler daha sonra biyolojik olarak demir(III) iyonlarına ve sülfata oksitlenir. Bu mekanizmada sülfür mineraline hücrelerin tutunması gerekmez (Sand *et al.* 2001). Dolaylı liç mekanizması, sadece mikroorganizmalar tarafından üretilen liç reaktiflerinin rol oynadığı işlemleri kapsar ve her zaman sülfürlü mineraller ile birlikte bulunan piritin bakteriyel oksidasyonu ile elde edilen Fe³⁺ iyonları oksitleyici görev almaktadır (2.11 nolu denklem) (Akçıl ve Çiftçi 2006). Dolaylı biyoliçte bakteriler sülfür mineralini kimyasal olarak oksitleyen lixiviant adı verilen bir sıvı üretir. Asit solüsyonundaki bu sıvı Fe(III)'dür ve metal çözünümü 2.13 nolu denkleme göre tarif edilebilir;



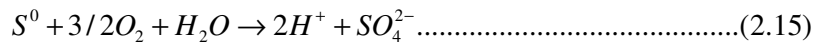
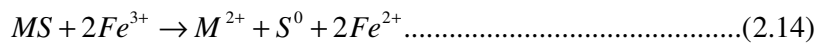
Solüsyondaki yeterli demiri korumak için metal sülfürlerin kimyasal oksidasyonu pH=5,0'ın altındaki bir asit ortamında meydana gelmelidir. 2.13 nolu tepkime sonucu oluşan Fe²⁺, *T. ferrooxidans* veya *L. ferrooxidans* vasıtasıyla Fe(III)'e yeniden oksitlenebilir ve bu şekilde tekrar oksidasyon işlemine katılır (Şekil 2.3). Dolaylı liçte

bakterilerin mineral yüzeyiyle temasta olması gerekmez. Onlar sadece Fe^{2+} iyonlarının oksitlenmesini hızlandırmaları sebebiyle sadece katalitik bir fonksiyona sahiptirler, çünkü bakterilerin yokluğunda çok yavaş oluşan $Fe(II)$ 'nin yeniden oksidasyonunu hızlandırma yetenekleri vardır. Lacey and Lawson (1970) tarafından gösterildiği gibi, pH 2-3 aralığında $Fe(II)$ 'nin bakteriyel oksidasyonu, $Fe(II)$ 'nin kimyasal oksidasyonundan yaklaşık 10^5 - 10^6 kat daha hızlıdır. Eş zamanlı olarak yükselen sülfür *T. ferrooxidans* tarafından 2.13 nolu denklemde verildiği gibi oksitlenme sonucu sülfürik aside oksitlenerek mineral yüzeyinden uzaklaştırılır. Fakat *T. ferrooxidans*'la birlikte oluşan oksidasyon, *T. thiooxidans* tarafından gerçekleştirilen oksidasyondan (2.4 nolu denklem) çok daha hızlıdır (Bosecker 1997).



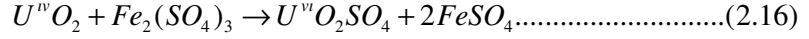
Şekil 2.3. *T. ferrooxidans* ile sülfürlü ağır metal minerallerinin dolaylı çözünümü (Näveke 1986)

Dolaylı mekanizma yukarıda verilen 2.8 numaralı denklem ve aşağıda verilen 2.14 ve 2.15 nolu denklemlerle de açıklanabilir (Sand *et al.* 2001);



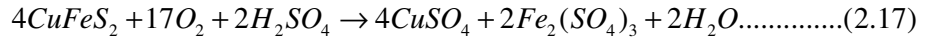
Biyolojide *T. thiooxidans*'ın rolü *T. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* gibi $Fe(II)$ oksitleme bakterilerinin gelişimi için yaratılan asit şartlarına bağlıdır. Dolaylı liç prosesinin en

bilinen örneği, sulu ortamda çözilemeyen 4 değerlikli-uranyumun suda çözülebilir 6 değerlikli uranyuma oksitlendiği (2.16 nolu denklem), uranyum ekstraksiyonudur.



Uranyum cevherleriyle sıklıkla bir arada bulunan piritin oksidasyonu *T. ferrooxidans* tarafından lixiviant üretilir, yani Fe(II)'nin Fe(III)'e oksitlenmesini sağlar. Uranyumun dolaylı liçine ilaveten, enzimatik olarak (U^{IV})'ü (U^{VI})'ya oksitleyebilen *T. ferrooxidans*'a ait birçok kanıt vardır ve bu reaksiyonun enerjisinin bir miktarını CO₂ asimilasyonu için kullanır. Bir klasik yöntemde biyoliç, tamamıyla biyolojik ve kimyasal oksidasyon proseslerinin etkileşimine bağlıdır. Fe(II) ve Fe(III) döngüsüne özel önem verilmelidir. Doğada ve teknik uygulamalarda her iki mekanizma –direk ve dolaylı liçin- birlikte oluşacağı kesindir. Araştırmacılar piritin döngü mekanizmasında tiyosülfat sayesinde sülfata yükseltgendiğini bildirmiştir. Yükseltgeme, *T. ferrooxidans*'ın ve *L. ferrooxidans*'ın egzopolimerik bileşiklerinde kompleks oluşturan Fe(III) vasıtasıyla başlatılmıştır. Buna ilaveten, bu Fe(III) iyonları bir elektrokimyasal mekanizma vasıtasıyla, pirit yüzeyine tutunmak için bakterilere fırsat verir. Liç bakterilerinin fonksiyonu, metal sülfüre dolaylı saldırıyı optimize etmek için oksitleme evresinde Fe(III)'ü koruyarak yüksek redoks potansiyeli sağlamaktır (Bosecker 1997). Mikrobiyal liçte metallerin ekstrakte edilmesine ait örnekler aşağıdaki (2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21 ve 2.22 nolu denklemler) reaksiyonlarla verilebilir;

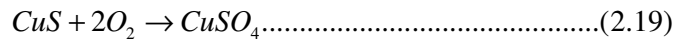
* kalkopiritten bakır ekstraksiyonu:



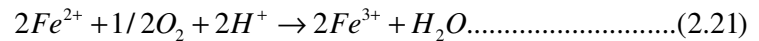
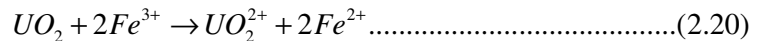
veya,



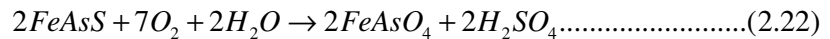
* kovellitten bakır ekstraksiyonu:



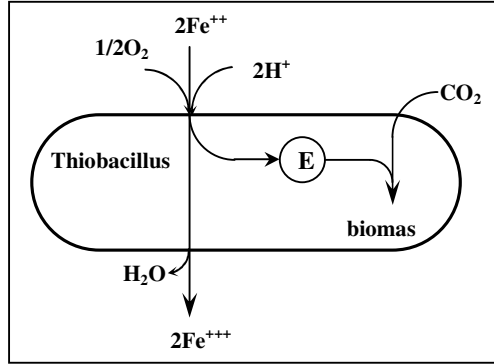
* uraninitten uranyum ekstraksiyonu:



* altın içerikli arsenopiritten altın ekstraksiyonu:



Uranyum liçinde, Fe(III) oksitleme ajanıdır ve bu işlemde bakteriyel katkı oksidasyonla Fe(II)'den Fe(III)'ün rejenerasyonu olarak, “dolaylıdır” (2.20 ve 2.21 nolu denklemler). Sonuç itibariyle, *T. ferrooxidans* ve metal liçi reaksiyonlarıyla gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarının özeti aşağıdaki Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de verilmiştir. *T. ferrooxidans*, mikrobiyal liçten sorumlu olduğu düşünülen temel organizmadır.



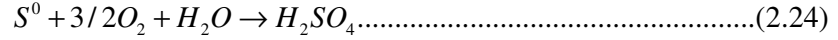
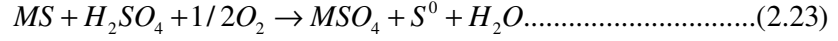
Şekil 2.4. *T. ferrooxidans* ile Fe(II) oksidasyonu (Näveke 1986)

<p>A. Sülfür Oksidasyonu $S^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$</p>	<p>(A) Metal Liçi $MS \rightarrow M^{2+} + SO_4^{2-}$ $ZnS \rightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$</p>
<p>B. Fe(II) Oksidasyonu $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$</p>	<p>(A+B) Metal Liçi $FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$ $CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$</p>
<p>C. Oksitleme Ajanı Olarak Fe(III) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$</p>	<p>= Dolaylı Liç $MS + 2Fe^{3+} \rightarrow M^{2+} + 2Fe^{2+} + 2S^0$ $FeS_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} + 2S^0$ $UO_2 + 2Fe^{3+} \rightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$</p>

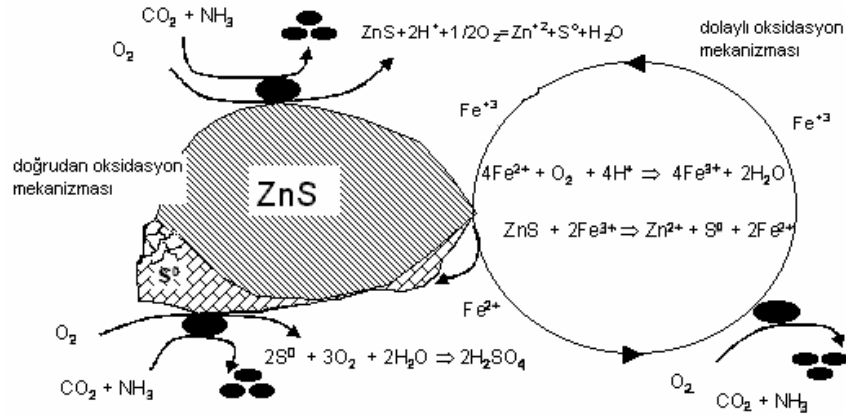
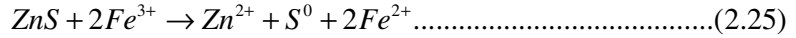
Şekil 2.5. *T. ferrooxidans* ve metal liçiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar (Suzuki 2001)

Bakteriyel liçde muhtemel bu iki mekanizma yalnızca fizikokimyasal prosesler vasıtasıyla, mineral cevherlerden metallerin hızını artırabilir. Direk harekette

mikroorganizmalar doğrudan mineralleri oksitleyip metalleri çözmektedir (2.23 ve 2.24 nolu denklemler).



Mikroorganizmaların dolaylı hareketinde, Fe(III) iyonu mineraller için oksitleme ajanıdır ve organizmaların rolü sadece Fe(II)'dan Fe(III)'ün rejenerasyonudur (2.3 ve 2.14 nolu denklemler). Metallerin gerçek mikrobiyal liçi fiziko-kimyasal reaksiyonlar gibi, hem direk hem de dolaylı liçe yardım edebilir. Ehrlich (1999), mineral yüzeylerine doğrudan hücre tutunmasını ve Fe(III)'ün rolünün sülfür oksidasyonu için hücre yüzeyine bağlanmak olduğunu bildiren bir kaç referans bilgi vermiştir. Fowler and Crundwell (1998), *T. ferrooxidans*'la sfaleritin çinko liçinin (Şekil 2.6) kesinlikle dolaylı mekanizmayla olduğu (2.3 ve 2.25 nolu denklemler) ve bakteriyel yardımın sadece Fe(II)'dan Fe(III) rejenerasyonu olduğu sonucuna varmışlardır;



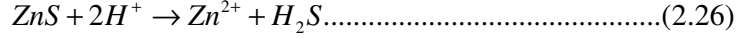
Şekil 2.6. Sfaleritin biyoliç mekanizması (Anonymous (c), 2005)

Fowler and Crundwell (1998)'in araştırmaları sonucu; Fe(II) iyonu konsantrasyonlarının Fe(III)'ün iyon konsantrasyonlarından daha yüksek olması durumunda, önceki çalışmaların aksine, *T. ferrooxidans*'ın Fe(III) ile kimyasal oksidasyonu sayesinde sfaleritin yüzeyinde oluşan poröz sülfür tabakasını uzaklaştırarak sfaleritten Zn liçi miktarını artırdığını bulmuşlardır.

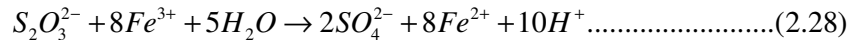
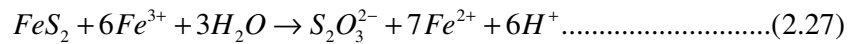
Sand (1995) tarafından verilen bir tanımlamaya göre, çözünenlerin olduğu grupta metalin oksidasyon evresinde artışa ve çözünemeyenlerin olduğu grupta metal-sülfür bağı kırılması esasına dayalı açıklamada, çözünenlerin ürünü sülfat iken, çözünemeyenlerin olduğu grubun elektrokimyasal oksidasyonunun ürünü elementer sülfürdür. H^+ ve Fe(III), dolaylı liçin ajanları olarak düşünülebilir, fakat hücre dışı polimerik tabakadaki Fe(III) konsantrasyonunun artışı veya sülfür oksidasyonundaki thiol gruplarının rolü direk bakteriyel temas ve pirit liçi için gerekli olarak düşünülmektedir. Bu bakteriyel hücrelerle direk (kontakt) liçi, “korozyon çukurları” ve bağlı hücreler olarak elektron mikroskopları veya gözle kolayca gözlenir. Gerçek anlamdaki “birleşik liç” (hem kontakt (direk) hem de dolaylı liç); tutunmuş hücreler, Fe(III) ve H^+ ile minerallerden serbestleşen çözünmüş mineral bileşikleri ve süspanse olmuş bakteri oksitlemesi ile işler. Buna ilaveten, mikrobiyal liçte metallerin çözünümünü büyük ölçüde etkileyen mineraller arasındaki galvanik etkileşim de göz önüne alınmalıdır. Sonuç olarak, Fowler et al. (1999) tarafından yapılan araştırma göstermiştir ki, Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının sabit konsantrasyonlarındaki pirit çözünümü, bakteriyel tutunmaya neden olan mineral yüzeyi pH artışı nedeniyle, *T. ferrooxidans* olduğunda daha hızlıdır. Bu gözlem “dolaylı liç”den ziyade “direk liç”e daha uygundur. Sonuç olarak, mikroorganizmalar bazı fiziko-kimyasal prensipler ve avantajlarını kullanır (Suzuki 2001). Bakteriler; hem demir(III) iyonları ve/veya protonları rejenere etme, hem de indirgemeyi/saldırıyı artırmak için mineral/bakteriyel hücre veya mineral/su ara yüzeyindekileri konsantre etme fonksiyonlarına sahiptir. Anahtar araçlara dayalı iki dolaylı liç mekanizmasını tiyosülfat ve polisülfür mekanizması olarak ayırmak gerekir (Sand *et al.* 2001);

Tiyosülfat mekanizması (FeS₂, MoS₂, WS₂): Sand *et al.* (2001), ferröz hegzahidrat ve tiyosülfat oluşumu için ferrik hegzahidratla piritin reaksiyonuna yol açan bir kimyasal liç adımını kapsadığı için piritin biyoliçini tarif etmişlerdir. Pirit, molibdenit veya tunsten, asitte çözülebilir metallerdir ve pirit örneğindeki gibi, oksitlemek için Fe(III) gereklidir (2.27 ve 2.28 nolu denklemler). Burada tiyosülfatın pirit kristalinde disülfürden oluşturulabileceği farz edilmiştir ($Fe - S - S \rightarrow Fe^{2+} + S - SO_3^{2-}$). Bu “tiyosülfat (sülfat) mekanizması”, ilk saldırının protonları içerdiği realgar (As₄S₄), galen

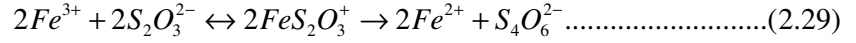
(PbS), kalkopirit (CuFeS_2) ve sfalerit (ZnS) gibi asitte çözülebilir sülfür mineralleri için kullanılan “polisülfür mekanizması”ndan farklıdır. Örneğin 2.26 nolu denkleme göre, sfalerit asitte birbirinden ayrılır;



ve H_2S , Fe(III) ile kolayca sülfüre oksitlenebilir (2.31 nolu denklem). Asidik şartlar (pH=1,9) altında Fe(III)'lü kimyasal sistemde, pirit sülfür %0,9 $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$ (pentatanyonat), %1,3 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (tetratanyonat) ve %16 elementer sülfürle %82 oranında sülfata oksitlenmiştir. Çizelge 2.3'de birkaç sülfürlü mineralin kimyasal oksidasyonunda oluşan sülfürlü bileşiklerinin oranları verilmiştir. Sfaleritin bakteriyel liçinde *T. ferrooxidans* veya *T. thiooxidans*, sülfürü, artık konsantrasyonunun artışı ve mineral yüzeyinden sülfür giderimi sayesinde, sülfürik aside oksitleyebilir. Piritte, *T. ferrooxidans* sadece Fe(II)'dan Fe(III) rejenere etmez (yeniden üretmez), aynı zamanda da sülfür veya politiyanatları sülfata oksitler. Sand *et al.*, (1995, 1998, 1999) bu bakteriyel yardımların tümünü “dolaylı” olarak düşünür. Su ilk olarak, çözünen sülfür türleri olarak tiyosülfatı üretmek için sülfürle reaksiyona girerken Fe(III) türleri, Fe(II) çözünümüne yol açan piritteki demirle reaksiyona girer. Schippers and Sand (1999), buna “tiyosülfat” mekanizması demiştir ve piritin hem kimyasal liçine hem de biyoliçine uygulandığını göstermiştir (Hansford and Vargas 2001). Tiyosülfat mekanizmasında mineralin çözünmesi Fe^{3+} tarafından olmaktadır. Fe^{3+} iyonları pirit kafesindeki demir ve disülfür arasındaki kimyasal bağı koparmakta ve daha sonra disülfür grubu tiyosülfat grubuna oksitlenmektedir. Sonuç olarak, tiyosülfat ve Fe^{2+} iyonları çözülmüş ürünler olarak meydana gelmektedir (Akçıl ve Çiftçi 2006). Bir dereceye kadar asitte çözülebilir olan diğer bütün sülfür mineralleri için Fe(III) ile reaksiyon, ürün olarak elementer sülfür verir. Bu, aracı polisülfürlerin oluşumuyla devam eder. Kalkopirit yüzeyinde polisülfürleri keşfeden Hackl *et al.*'ın (1995) sonuçlarıyla bu desteklenmiştir (Hansford and Vargas 2001). Schippers and Sand (1999) bu iki mekanizmayı 2.27 ve 2.28 nolu denklemlerle göstermiştir:



Bu mekanizma 2.29 nolu denkleme göre, tiyosülfatın alternatif oksidasyonunu da mümkün kılar;

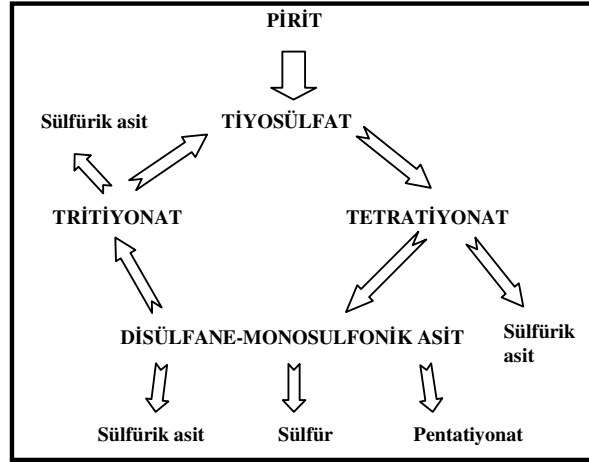


($S_4O_6^{2-}$) sülfür bileşigi, bir dizi kompleks reaksiyonlar sayesinde elementer sülfür oluşumuyla sonuçlanabilir. Schippers *et al.*, (1999) kimyasal ve biyolojik liç deneylerinde piritte küçük sülfür miktarlarının oluşumunu bildirmiştir (Hansford and Vargas 2001).

Çizelge 2.3. Sülfürlü minerallerin kimyasal oksidasyonunda oluşan sülfür bileşikleri (Schippers and Sand 1999)

MİNERAL	SAFLIK (%)	S ₈ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	S ₄ O ₆ ²⁻ (%)	S ₅ O ₆ ²⁻ (%)
PIRİT (FeS₂)	>99	16,1	81,7	1,3	0,9
MOLİBDENİT (MoS₂)	93	8,4	90,4	0,6	0,6
HAUERİT (MnS₂)	>99	93,6	3,7	1,2	1,5
SFALERİT (ZnS)	95	94,9	4,8	0,1	0,2
KALKOPİRİT (CuFeS₂)	>99	92,2	7,3	0,3	0,2
GALEN (PbS)	>99	99,9	0,1	0	0
ORPİMENT (As₂S₃)	>99	94,8	5,2	0	0
REALGAR (As₄S₄)	>99	92,5	7,5	0	0

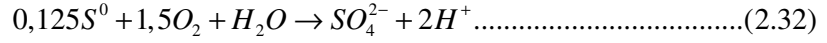
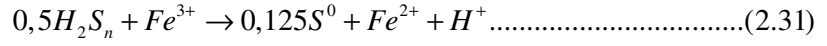
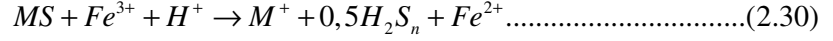
Moleküler yörünge düşüncelerine göre demir(III)hegzahidrat iyonları, disülfür grubu bir tiyosülfat grubuna oksitlendikten sonra, pirit kafesindeki demirle disülfür arasında kimyasal bağlanmayı bozacaktır. Sonuç itibariyle, tiyosülfat ve demir(II)hegzahidrat iyonları çözünme ürünleri olarak oluşur. Tiyosülfat; bir döngü mekanizmasında çoğu kez tetratiyonat, disülfanmonosülfonik asit ve tritiyanat yoluyla sülfata oksitlenir hâlbuki demir(II) hegzahidrat iyonları, daha fazla saldırı ve demir(III) iyonlarını rejenere etmek için *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*, *Sulfolobus/Acidianus* veya diğer demir(II) iyonu oksitleme bakterileri tarafından oksitlenir. Ayrıca, az miktarda elementer sülfür ve pentatiyonat yan ürünler olarak oluşur (Şekil 2.7). Piritin sülfür kısmına oksidasyonunda tiyosülfatın anahtar bileşik olması nedeniyle bu mekanizma; “tiyosülfat mekanizması” olarak tanımlanmıştır (Sand *et al.* 2001).



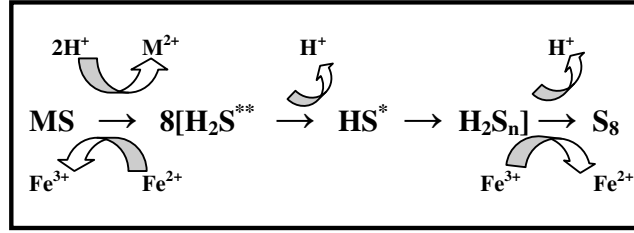
Şekil 2.7. Pirit oksidasyonunda tiyosülfat mekanizması (Schipers and Sand 1999)

Tiyosülfat mekanizmasını içeren tüm reaksiyonlar tamamen kimyasal temelde oluşması için gösterilmiştir. Bununla birlikte, *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* veya *T. acidophilus*'un tetratanyonat enzimleri gibi sülfür bileşiği oksitleme enzimleri karıştırılabilir. Bu enzimlerin kimyaya kıyasla ne miktarda katalizleyeceğinin açıklanması gerekmektedir. Eğer bu alandaki araştırma, aracı sülfür bileşiklerinin akısını idare etmeye müsaade ederse, biyoliç ve kömür desülfürizasyon proseslerindeki elementer sülfürün toplanması önlenebilecektir ya da biyoliç tesislerindeki sülfat oluşumu artırılabilir (örneğin, altın giderimindeki sülfür oluşumu, pahalı olan siyanür tüketimini ve daha düşük liç hızlarını artırır). Bu nedenle önemli ekonomik ve çevresel kârlara neden olacaktır. Örneğin, karbonat ve pirit içerikli maden atığında, nötr pH'daki kimyasal pirit oksidasyonu için de tiyosülfat mekanizması geçerlidir. Nötr pH'daki kimyasal pirit oksidasyon hızı, asit şartlar altındaki bir başkasından yaklaşık 10 kat daha yüksektir. Tiyosülfat, tritanyonat ve tetratanyonat, karbonat tampon solüsyonlarında pirit oksidasyonunun ana ürünleridir. Bu maddeler orta-asidofilik sülfür bileşiği oksitleme bakterisi için uygun substratlardır. Bu nedenle, *T. neapolitanus*, *T. novellus* ve *Thiomonas intermedia* türü bakteriler, piritin çözünme ürünleriyle gelişebilirler fakat pirit çözünümünü artıramazlar çünkü demir(II) iyonunu oksitleme aktiviteleri yoktur. Bu bakteriler, nötr pH değerlerindeki piritin sülfürlü kısmının bitmemiş ya da yarım kalmış kimyasal oksidasyonu, sülfürik aside tam oksidasyonunun arasındaki "enerji boşluğundan" hayatta kalırlar. (Sand *et al.* 2001).

Polisülfür mekanizması (ZnS, CuFeS₂, FeAsS, vs):

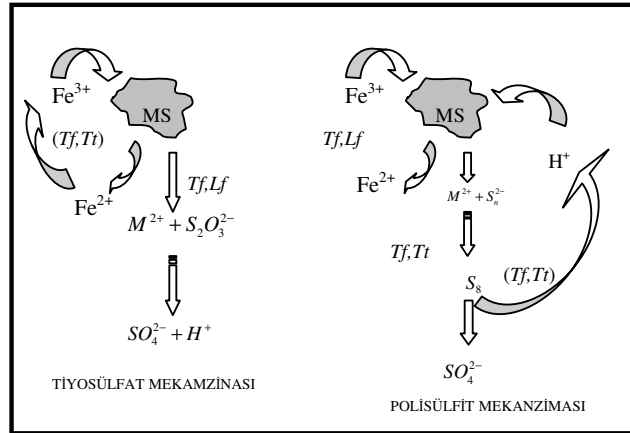


2.30, 2.31 ve 2.32 nolu mekanizmalar Schippers ve Sand (1999) tarafından verilen Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'daki diyagramlarda gösterilmiştir. Tiyosülfat ve polisülfür mekanizması, elementer kükürt üretebilir. Fakat sülfürde oluşan bir miktar kükürt, “solüsyondan çökelmiştir” diye açıklanabilir. Kalkopirit liçinde, sadece sülfür küreciklerinin bulunduğu solüsyondan çökeltme yoluyla oluşmuş şekilde açıklanabilen bu olay, Dutrizac (1989) tarafından gözlenmiştir. Mineralin çözünmesi sonucunda başlıca ara ürünler olarak polisülfür ve daha sonra elementer sülfür (S₈) oluşur. Sonra bu elementer sülfür, bakteriler tarafından sülfata oksitlenir. Bu nedenle sülfür mineralleri ya Fe(III) iyonları vasıtasıyla ya da Fe(III) iyonları ve protonlar (H⁺) vasıtasıyla harekete geçirilir ve mikroorganizmaların rolü, düşük bir pH'da tutmak, sülfür ürünü oksitlemek ve devam ettirmek, reaksiyon için etkili yüksek redoks potansiyelini sürdürmek ve de Fe(III)'ü rejenere etmektir. Diğer bir ifadeyle bunların rolü, liç reaksiyonlarıyla tüketilen Fe(III) ve protonlarını temin etmektir. Daha büyük ihtimalle, mineral yüzeyine tutunmuş mikroorganizmalar EPS (hücre dışı polisakkarit) tabakası çevresinde gerçekleşir. Crundwell *et al.* (1996), EPS tabakasının bir biyofilm oluşumu şeklinde, bir (mono) tabakanın gelişimini de göstermiştir. Rojas *et al.* (1995, 1996), piritte gelişen *T. ferrooxidans*'ın EPS tabakası içinde koloidal sülfür gözlemlemiştir (Hansford and Vargas 2001). Molibdenit ve pirit ile yapılan liç deneylerinde oksidasyon ürünleri yaklaşık %90 sülfat ve %1-2 politiyonattan oluşmasına karşın, diğer sülfürlü minerallerde başlıca ana ürün olarak %90'dan fazla miktarda elementer sülfür oluşmaktadır. Bunun sebebi, bu tür sülfürlü minerallerin ara ürün olarak polisülfürleri içeren bir mekanizmayla oksidasyona uğramasıdır. Pirit oksidasyonunun aksine bu tür sülfürlü minerallerde, kristal kafes yapısındaki sülfürün oksidasyonundan önce metal-sülfür bağı kopmaktadır (2.36 nolu denklem) (Sand *et al.* 2001). Özet olarak, tiyosülfat ve politiyonatlar, “tiyosülfat mekanizmasında” anahtar rol oynarlar, ancak bu bileşikler “polisülfür mekanizmasında” önemsiz ya da ikinci derece bir rol oynarlar. Kompleks mekanizma aşağıda Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



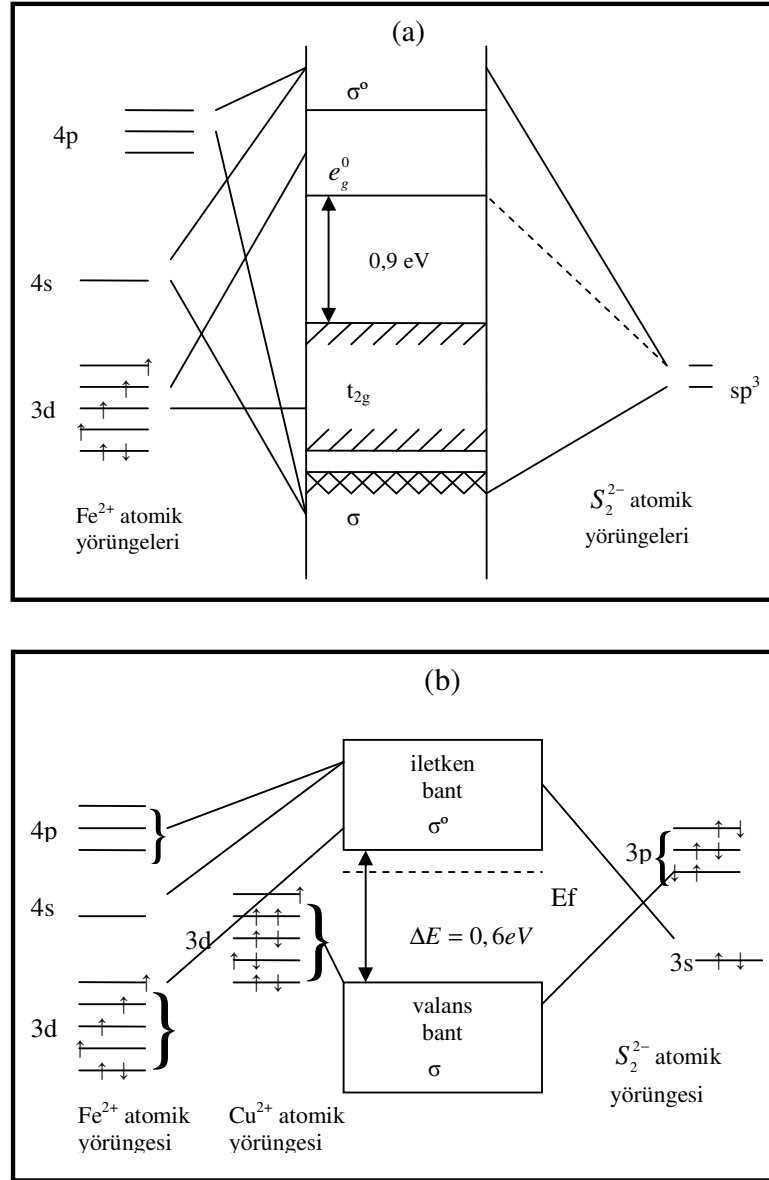
Şekil 2.8. Polisülfür mekanizması (Schippers and Sand 1999)

Bazı durumlarda esas son-ürün elementer sülfürdür. Sonraki, biyolojik olarak sülfürik asite oksitlenir. Sfalorit gibi bazı metal sülfürleri liç etmek için *T. ferrooxidans*'ın yeteneğini bu açıklar (Sand et al. 2001).



Şekil 2.9. Metal sülfürlerin biyoliçinde tiyosülfat ve polisülfür mekanizmaları (Schippers and Sand, 1999) (MS= metal sülfür, M^{2+} = metal iyonu, $S_2O_3^{2-}$ = tiyosülfat, S_n^{2-} = (n) sayıda zincir uzunluğunda polisülfür, S_8 = elementer sülfür, *Tf, Lf, Tt*= *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*, *T. thiooxidans* ile enzimatik reaksiyon, (*Tf, Tf*)= muhtemel enzimatik reaksiyon)

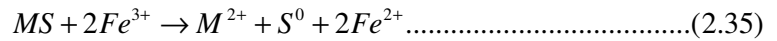
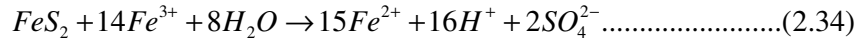
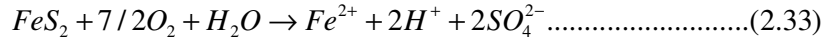
Metal sülfürlerin elektronik yapısı ve çözünürlüğü: Çoğu metal sülfürler yarı iletkenlerdir. Metal ve sülfür atomları kristal kafes içinde bağlıdır. Moleküler yörünge ve valans bağı teorilerine göre, tek atom veya moleküllerin yörüngeleri farklı enerji seviyeli elektron bantları oluşturur. Pirit, molibdenit ve tungstende valans bağlar sadece metal atomlarının yörüngelerinden çıkar, oysa diğer bütün metal sülfürlerin valans bağları hem metal hem de sülfür yörüngelerinden çıkar. Pirit ve kalkopirit için bu durum, Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Sand et al. 2001).



Şekil 2.10. Pirit (a) ve kalkopirit (b) için elektron bant diyagramları (Crundwell 1988, Torma 1991)

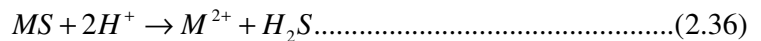
Düşük pH'da kimyasal pirit oksidasyonunun hızı moleküler oksijenle değil, demir(III) iyonlarıyla kontrol edilir. Moleküler yörünge fikrine dayalı Luther (1987), düşük pH'da demir(III) iyonlarının pirit yüzeyi ile niçin tercihli olarak reaksiyona girdiğini açıklar. Bu nedenle, hidrate olmuş demir(III) iyonları, çözülmüş oksijenin aksine, σ -bağları

üzerinden pirit yüzeyine bağlanır. Bu bağ(lanma)lar, piritin demir(III) iyonlarına sülfür kısmından bir elektron transferini kolaylaştıracaktır. Diğer bir ifadeyle, valans bağ teorisine dayandırılan elektronlar, doğrudan sülfür valans bağından değil, demir atomları tarafından oluşturulmuş t_{2g} valans bandından ekstrakte edilecektir. Crundwell (1988), bu proses hücrelerine, demir(III) iyonları gibi oksitleme ajanıyla t_{2g} valans bandı içine enjekte edilmesini önermiştir. Bu boşluklar ayrışma suyuyla hidroksil kökleri oluşturabilir. Güçlü oksitleyici hidroksil kökleri, oksitlenebilmek için sülfür bileşiğine neden olan sülfür valans bağıyla hemen reaksiyona girebilir. Tibutsch (1999), pirit yüzeyinde oluşmuş demir hidroksitlerin veya oksitlerin t_{2g} valans bağından elektronların ekstraksiyonuyla yükleri topladığını bildirmiştir. Ayrıca, nötr pH'da bile demir(III) iyonları moleküler oksijene kıyasla tercih edilen elektron alıcısıdır. Nötr pH'da demir(III) iyonları pirit yüzeyinde adsorplanmış olarak kalır ve çözülmüş oksijenle yeniden oksitlenir. Moleküler yörünge fikri ve kinetik veriler nedeniyle demir(III) iyonları, çözülmüş oksijenin yerine, yüksek ve düşük pH'da bile, kararlı pirit saldırı ajanlarıdır. Bu yüzden, 2.33 nolu denklem, pirit oksidasyonu için yetersiz bir tanım olarak kalmaktadır. Demir(III) iyonunun ürünlerine aracı olmuş pirit çözünümü olarak elementer sülfür veya sülfat oluşumu 2.34 ve 2.35 nolu denklemlerle açıklanmıştır;

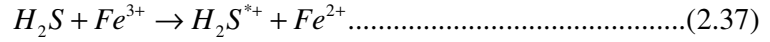


Ancak, bunlar özetlenmiş denklemlerdir ve temel mekanizmaları açıklayamazlar. Özellikle, kimyasal ve biyolojik pirit oksidasyonunda bulunmuş politiyonatların oluşumu bu denklemlerden belirsizliği kaldırır (Sand *et al.* 2001).

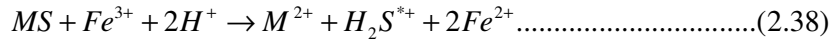
Moleküler yörünge ve valans bağ teorilerine dayanan pirit gibi metal sülfürler, yapılarında tektir, çünkü onlar yalnızca bir oksitleme saldırısıyla indirgenebilirler. Diğer birçok metal sülfür bununla beraber bir proton girişimine de uyumludur. Bunların asitlerdeki temel çözünürlükleri sayesinde ilk reaksiyonun 2.36 nolu denklemde gösterildiği gibi olacağı varsayılır;



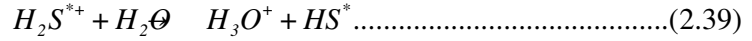
Pirit oksidasyonunun aksine, bu metal sülfürlerdeki M-S bağı, sülfüdk sülfür oksitlenmeden önce, çözülür. Sulu sülfatın çıkan oksidasyon mekanizması Steudel (1996) tarafından detaylı bir şekilde tanımlanmıştır. Onun çalışmasına göre H_2S , bir demir(III) iyonu tek bir elektron oksidasyonuna tâbidir (2.37 nolu denklem);



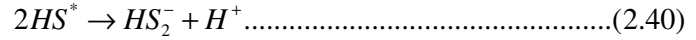
Kasyon kök H_2S^{*+} , bir metal sülfürdeki demir(III) iyonlarının saldırısıyla da 2.38 nolu denkleme göre doğrudan oluşabilir;



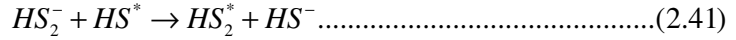
Kuvvetli asit olan H_2S^{*+} 'in ayrışmasıyla 2.39 nolu denklemde gösterildiği gibi HS^* kökü oluşur;



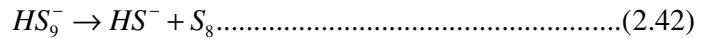
Bu köklerin iki tanesi bir disülfür iyonu reaksiyona (2.40 nolu denklem) girebilir;



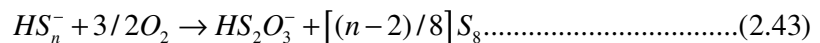
Disülfür iyonu, 2.41 nolu denkleme göre, bir demir(III) iyonu veya bir HS^* köküyle daha fazla oksitlenebilir;



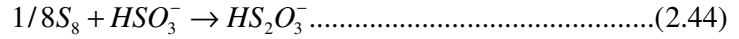
Polisülfürlerin zincir uzaması, benzer reaksiyonlarla devam edebilir. Asidik solüsyonlarda polisülfürler, elementer sülfürün özellikle S_8 (>%99) halkalarını 2.42 nolu denklemde gösterildiği gibi, serbest bırakarak ayrıştır;



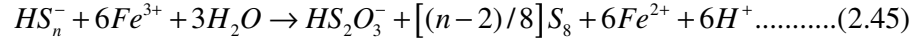
Bu mekanizma sadece demir(III) iyonlarının karşısında gerekli bir fonksiyon değildir. Bir O_2 molekülüne bir yarı iletken metal sülfürden bir elektron transferi de mümkündür. O_2 molekülü bir peroksit molekülüyle ve bir süperoksit köküyle suya indirgenir. Ancak, demir(III) iyonları genellikle metal sülfür kafesinden elektronları ekstrakte etmede O_2 'den çok daha etkilidir. Doğal olarak 2.37-2.42 nolu denklemler temel sülfür bileşiği olarak elementer sülfürün oluşumunu açıklar. Tiyosülfat reaksiyonlarının ürünleri politiyonatların ve sülfatın küçük miktarlarıdır. Tiyosülfat 2.43 nolu denkleme göre bir yan reaksiyonla yükselebilir;



veya 2.44 nolu denklemdeki gibi oluşabilir;



Anaerobik şartlar altında bile sadece ufak miktarlarda politiyonat ve sülfat oluşur (sfaleritin veya demir(III) iyonlarıyla pirit reaksiyonu gibi). Oksitleme ajanı olarak O₂'nin yerine demir(III) iyonlarıyla, 2.43 nolu denkleme benzer bir reaksiyon, 2.45 nolu denklemde gösterildiği gibi bu sonucu açıklayabilir;



Biyoliçte hücre dışı polimerik maddelerin (EPS) etkisi: Kimya ve fizik açısından metal sülfürlerin arayüzeylerine ait indirgeme proseslerini açıklamak için yapılmış birçok çalışma olmasına rağmen, liç bakterileri tarafından çıkarılan hücre dışı polimerik maddelerin ilgi ve önemi gözden kaçmıştır. Elektrokimyasal, biyokimyasal ve yüzey spesifik mekanizmalar ortaklaşa olarak birbirini etkilediği için, EPS'nin fonksiyonunun hesaba katılması gerekir. Metal sülfür yüzeyindeki bakteriyel saldırı için sülfidik enerji kaynağı ile bakteriyel hücre arasındaki kontak alanında EPS'nin varlığı önceden gerekli olan bir şey gibi görünmektedir. Bakteri-substrat (tane) etkileşiminde organik film oluşumunun kritik bir rolü olduğuna dair önemli kanıt(lar) vardır. Böylesi filmler piritte gelişen *T. ferrooxidans* hücreleriyle gözlemlenmiştir. Biyoliç proseslerinde bunların fonksiyonel hassasiyetlerini anlamak için bu filmlerin kimyasal kompozisyonu (EPS), piritte gelişen *T. ferrooxidans* için analiz edilmiştir. Pirit çözünümünü gerçekleştirmek için *T. ferrooxidans* hücreleri, eksopolimerik maddelerin (lipopolisakaritlerin) salgılanması vasıtasıyla mineral yüzeyine tutunur ve minerali sülfürik asit+demir(III) iyonlarına oksitler. Eksopolimerik maddelerden yoksun hücreler ne tutunur ne de piriti oksitler.

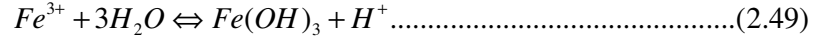
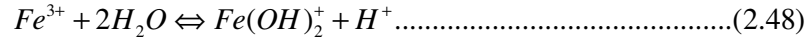
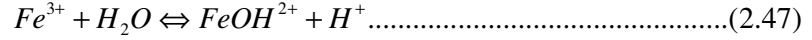
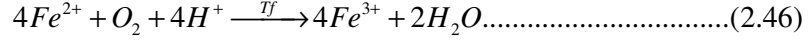
Ayrıca, sülfürde gelişen (güçlü hidrofobik yüzey özelliklerine ulaşan) hücreler, eksopolimerlerin farklı bir kompozisyonunu sergiler ve piritte tutunamazlar. Piritte nüfuz etme, elektrostatik etkileşimler sayesinde olurken, bakteriyel yüzey özelliklerine göre sülfüre tutunma, muhtemelen hidrofobik çekim kuvvetleri tarafından olur. Bellidir ki, demir(III) iyonları hücre tutunması için önemlidir. Biyoliğin başlaması için, ortamda önemli miktarda demir(III) iyonu olması gerekir. Demir(III) iyon konsantrasyonu $\geq 0,2$ g/l'lik bir başlangıç değerine (çözünmüş demir(III) iyonlarının kimyasal oksidasyonu)

veya ilavelerle) yükselene kadar pirit oksidasyon hızının önemsiz seviyede kaldığı açıklanabilir. Eğer bu iyonların önemli bir konsantrasyonu (*T. ferrooxidans* hücreleriyle) mevcut ise, pirit liçi geri kalma fazı olmaksızın başlar. Sonuç olarak, kompleks demir(III) iyonları içeren eksopolimerik tabaka çözünüm prosesinin olduğu bir reaksiyon alanı içerir. Bu, iyon konsantrasyonu, redoks potansiyeli, pH vs, gibi şimdiye dek bilinmeyen şartların egemen olduğu özel bir bölme olarak açıklanabilir. Bu tabakadaki demir türlerinin miktarı yaklaşık 53 g/L olarak tahmin edilmiştir (Sand et al. 2001). Tributsch (2001) bu olayı, bakterilerin sülfürlü mineral yüzeyine bağlandığı ve bakteriler tarafından oluşturulan, sülfürlü mineral ile bakterinin hücre zarı arasında hücre dışı polimerik tabakayı içeren bir tepkime bölgesi olarak tanımlamış ve bu bölgenin yüksek konsantrasyonlarda Fe(III) içerdiğini, mineral yüzeyinde Fe(II)'ye indirgenen Fe(III)'ün bakterilerce yeniden üretilerek liç işlemini gerçekleştirdiğini bildirmiştir.

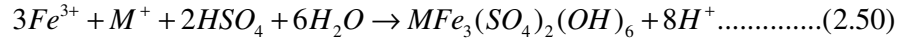
Fazlasıyla çalışılan bakteriyel liç için bir diğer yönü, tutunma karakteristikleridir. *T. ferrooxidans* hücrelerinin tutunması, atık kayaç yüzeylerindeki (örneğin FeS₂) besince zengin sülfür fazı bölgelerine özgü olduğu gözlemlendiği için, tutunmanın lokasyonunu belirlemek için daha fazla çalışma yapılmamıştır. Kolonileşmiş pirit küplerinin AFM mikroskobu görüntüleri, mineralin sadece bakteri tarafından kısmen kolonileştirildiğini açıklar. Buna ilaveten, tutunma bölgelerinin görsel denetimi, görülebilen kusurlu (kırıklar, çatlaklar, oyuklar gibi) bölgelere tutunmuş hücrelerin çokluğuyla açıklanmıştır. Benzer delil Dziurla et al. (1998) tarafından verilmiştir. Kristal bozukluklar, muhtemelen ferdi kısımlardır. Aşınma yüzeyi (anot ve katotları gösteren) kısımları bu nedenle, *T. ferrooxidans* gibi net pozitif yüklü bakteri için tercihli tutunma alanları olacağını gösterir çünkü negatif yüklü katotla bir elektrostatik etkileşim mümkün olabilir. Bundan başka, anotta substrat demir(II) iyonları mevcuttur. Bu hipotez, bir (sülfür) mineralinin kristal yüzeyinin biyoliç prosesini etkileyen önemli bir faktör olduğunu bildiren Berry and Murr'un (1978) fikriyle uyuşur (Sand et al. 2001).

Jarosit oluşumu: Jarosit çökmesi birçok bakteriyel kültürlerde gözlenen çok önemli bir olaydır. *T. ferrooxidans* ile yapılan birçok uygulamada verimim arttırmak için jarosit

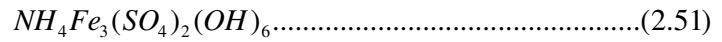
formasyonunu minimize etmek gerekir. *T. ferrooxidans*'ın serbest süspans hücrelerle Fe(II) oksidasyonu sırasında jarosit oluşumu gözlenmektedir.



Fe(II) 2.46 nolu reaksiyona göre oluşmaktadır. Hidrojen iyonları tüketimi mevcut olduğu için, sıvı ortamın pH'sı başlangıçta artmakta fakat bu artış Fe(III)'ün hidroliziyle önlenmektedir. Bu yüzden sistemin pH'sının oksidasyon ve hidroliz reaksiyonlarının kapsamını etkilediği görünür (2.47, 2.48 ve 2.49 nolu denklemler). Bundan başka; $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ formüllü temel ferrihidroksisülfatların ürünlerini veren hidroliz reaksiyonlarıyla rekabet halinde olan bir reaksiyon vardır (burada $M=K^+, Na^+, Ag^+, NH_4^+$, veya H_3O^+ olabilir). Bu hidroksisülfat çökelimleri jarositler olarak bilinir. Jarosit çökeliminin formülü 2.50 nolu denklemde gösterildiği gibidir;



9K ortamı NH_4^+ iyonlarının yüksek konsantrasyonunu içerdiği için, oluşan jarositler 2.51 nolu denklemde gösterilen,



formüllü aminojarositlerdir (Daoud and Karamanev 2006).

Jarosit oluşumu özellikle biyolojik gaz desülfürizasyon proseslerinde, *T. ferrooxidans*'ın kullanımını gerektiren birçok uygulamada negatif etkilere sahiptir. Etkilerin bazıları, çökeltme zonu boyunca üretilen ve reaktantların küçük difüzyonları sayesinde kinetik engellerin ortaya çıkması ve pompalar, valfler ve boruların tıkanması, hidrojen disülfür için absorbant olarak kullanılan Fe(III)'ün azalmasını kapsar. Jarosit çökeltimi, proses döngüsünde çözülen demiri gidermek için çinko endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Hareketsiz matrikslerde jarosit formasyonu biyokütle tutma miktarını sınırlar, çünkü Fe(III) depozitleri elde edilebilir alanın çoğunu işgal eder. Biyoreaktörlerde jarosit formasyonunun önemini saptamak için birçok çalışma yürütülmüştür. Jarosit çökeltimi, tutunmuş hücrelerin sayısı ile doğrudan ilişkilidir. En az jarosit miktarının elde edileceği optimal pH ve sıcaklık 1,6-1,7 ila 35°C'dir. pH'nın

2,20'nin üzerine çıkmasında ise jarosit çökeli mi maksimum değerlere çıkmaktadır. pH 2,0'ın altında da jarosit çökeli ml eri gözlenmekte fakat bu 0,01-0,02 g/L seviyelerinde kalmaktadır (Daoud and Karamanev 2006).

2.5.5. Biyoliçin endüstriyel uygulamaları

Son 25 yıl zarfında minerallerin biyoliçi ekstraktif metalürji için yeni imkânlar yaratmıştır ve biyohidrometalürji, düşük tenörlü cevherlerin arıtımı için bakır ve uranyum endüstrilerinde uygulanmaktadır (Bosecker 1997). Endüstriyel biyoliç uygulaması, 1950'lerde dökme liçi işle miyle düşük tenörlü sülfürlü bakır cevherlerinin biyoliçiyle başlamıştır. 1980'den bu yana onun üzerinde yığın liçi tesisi (USA, Avustralya, Myanmar, Peru, Şili) ve bir adet yerinde liç tesisi (Avustralya) sülfürlü cevherlerden biyoliç yöntemiyle bakırın kazanımı için faaliyet göstermektedir. Ayrıca, 1985 yılından bu yana refrakter altın konsantrelerinin biyooksidasyonu için 7 tesis (Avustralya, Brezilya, Gana, G. Afrika, Peru) bulunmaktadır (Akçıl ve Çiftçi 2003).

Bakır: 1970'lerde en büyük mikrobiyal liç tesisi USA' da Kennecott Bakır İşletmesi'nin dökme liçi için yapılmıştır. Yığılmış yığınların miktarı $3,6 \times 10^9$ tondan daha fazla tahmin edilmekte ve günde yaklaşık 200 t bakır, biyoliçle geri kazanılmaktadır. Torma (1971), U.S bakır üretiminin %25 kadarının şu anda bakteriyel liçle kazanıldığını bildirmiştir. Bu arada Şili, dünyanın en büyük bakır üreten ülkesidir ve hatta deniz seviyesinden 4 200 m yüksekte biyoliç çalıştırılmakta ve yılda 7 500 t bakır üretilmektedir. Önümüzdeki yıllarda burada birçok bakteriyel liç işleminin endüstriyel uygulamasının çalıştırılacağı tahmin edilmekte ve yılda katodik bakırın 250 000 t ürünü, Şili'de şuan ki toplam bakır üretiminin yaklaşık %16'sına denk olacağı tahmin edilmektedir (Bosecker 1997). Biyoliç teknolojisinin uygulamalarının bir örneği, Biox liç teknolojisiyle çalışan Brezilya'da Minas Gerais'de bulunan Eldorado Gold's Sao Bento madeninde kullanılan karıştırmalı tank liçidir. Sao Bento'dan alınan konsantre örneklerini kullanan ve sülfür konsantresi oksidasyonu için proseste aşıl anan bakterilerin muhtelif türlerini içeren tek proses kullanılmıştır. %20'lik bir konsantre hedefi, 1,8 dakika bekleme süreli, aşağı yukarı %50 oksidasyon yapan Biox devresine

beslenmektedir. Sistem, solüsyon pH'sını 0,5–1,5 aralığında ve 30 °C civarındaki sıcaklıklarda tutar (Shuey, 1999). Bakır biyoliç projelerinin birçoğu şu anda çalışmakta ve gelişim aşamasındadır. Bunların en önemlilerinden biri BHP Billiton ve Chuquicamata Division of Codelco (Şili Ulusal Bakır Birliği) tarafından ortaklaşa gerçekleştirilmektedir. Bu proje, termofilik mikroorganizmaları kullanan sürekli-karıştırmalı tank reaktörlerde bakır konsantrelerinin biyoliçi için bir tesisin büyük ölçekli işletmesini hedeflemektedir. Proje, yılda 20 000 t bakır katodu üretebilen büyük bir pilot tesis olup, 60 milyon US\$'lık inşaat maliyeti içermektedir. Bir diğer önemli deneyim ise Mexico'da başlatılmıştır. Tesis, 500 kg bakır/yıl üretim kapasiteli entegre tank biyoliçi, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz düzeneklidir (Acevedo 2002). Bakır cevherlerinin artımında yığın liçi uygulanmaktadır, bunu yanında, yığın teknolojisinin siyanürizasyonla altın kazanımı ve yığına başlamadan önce, altın içerikli cevherin önartımında uygulanabileceği görülmüştür. Birçok yığın liçi prosesi, kavurma veya konsantr üretimine uygun olmayan marjinal cevherlerin ekstraksiyonunu hedeflemiştir. Yığın liçi teknolojisinin gelişimi mikrobiyolojiden çok, mühendisliğe odaklanmıştır. Yığın liçindeki en büyük ilerleme ısı yöntemi, oksijen difüzyonu ve liç sıvısı dağılımının modellenmesindeki araştırmalardır (Rawlings *et al.* 2003).

Altın: 1987'den 1997'ye kadar arsenopirit, pirit ve pirotitli sülfür mineralleriyle birlikte olan ve altın parçacıkları içeren refrakter altın cevherlerinin biyoartımı endüstriyel uygulamayla geliştirilmiş ve G. Afrika, Brezilya ve Avustralya'da tank liçi işletmeleri çalıştırılmaktadır. İlk endüstriyel tesis 1986'da G. Afrika'da Fairview'da yapılmıştır. Tesis kapasitesi 100–150 g Au/t içerikli pirit konsantrisinin 300 t/ay'dır. Gana'da 1994'te inşa edilen bir biyooksidasyon tesisi 720 t/gün altın içerikli konsantr kapasitesine sahiptir. Altın fiyatlarının yükselmesi nedeniyle birçok işletme, ekonomik olmadığı düşünülen yatakları, şimdi ikinci kez incelemektedir. Bu yatakların çoğu refrakterdir ve siyanürizasyona direnç eğilimleri vardır. Biyoliç, bu refrakter cevherleri oksitleme için düşük maliyetli yeni bir alternatiftir (Bosecker 1997). Bir başka tesis Şubat 2002'de Hindistan'da Karnataka eyaletindeki Hutti Altın Madenlerinde başlatılmıştır. Tesis, altın ve gümüş içerikli konsantreleri arıtmak için düzenlenmiştir, fakat bakır, çinko, nikel ve diğer temel metal konsantrelerinin biyoliçi için

kullanılabilmektedir. Bir diğere devam eden proje Namibya'da Kumba's Rosh Pinah Madeni'nde işlenmiş çinko sülfür konsantrelerini arıtmak için yapılmış bir yığın liçi tesisidir (Acevedo 2002). Newmont Gold Corp. Refrakter altın cevherlerinin "biyooksidasyon-yığın" önerimini hedefleyen teknolojiyi değerlendirmiş ve geliştirmiştir. Araştırmanın bu kısmı, konvansiyonel flotasyonla konsantre edilemeyen düşük tenörlü refrakter cevheri arıtmak için doğan bir ihtiyaç vasıtasıyla yürütülmüştür. *T. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* içerikli demir oksitleyen asidofilik bakterilerin karışık kültürünü kullanan Newmont, cevherin %20'lik öneriminden geçmiş kısmında altın kazanımını %60'a kadar çıkarmış patentli bir proses geliştirmiştir. Özbekistan'ın en büyük maden işletmesi olan Navio kompleksinde, altın kazanımı için Biox liç yöntemi kurulmuştur. Tesis (Central Kızılıkum) alanındaki Kokpatas altın damarından sülfür cevherlerini işlemektedir (Shuey 1999). Ticari olarak mevcut olan tüm tesisler 40–50 °C ortalama sıcaklıklarda mezofilik veya orta-termofilik bakterileri kullanarak çalışır (Rawlings *et al.* 2003).

Biyooksidasyon yöntemi tüm cevhere veya konsantreye uygulanan olmak üzere ikiye ayrılabilir (Holder *et al.* 2002). Tüm cevhere uygulanan sistem yerinde liç, yığın liçi veya karıştırma liçi şeklinde olabilir. Sülfürlü refrakter yapıda değerli metallerin yığın liçi prosesi Newmont Madencilik Şirketi (Biomill teknolojisi) tarafından patenti alınmıştır (Brierley and Hill 1993, 1994 ve 1998) ve günümüzde Nevada'da (ABD) işletme çapında uygulanmaktadır. Newmont Prosesi'nde yığınlar oluşturulmadan önce cevherin tanklarda veya havuzda bakteri ile karışımı ile ince malzemenin iri taneler üzerine yapışması sağlanmakta ve aynı zamanda cevher asitleştirilmektedir. Böylelikle bakterilerin yığın içerisindeki dağılımı sağlanıp, en üst derecede sayı ve performansa ulaşma zamanı ve dolayısıyla liç zamanı düşürülmektedir (Brierley and Briggs 2002). Tüm cevherin öğütülüp karıştırmalı biyooksidasyona tabi tutulması yöntemi, cevher içerisindeki değerli metal miktarının tesisin yatırım ve işletme maliyetini karşılayabilecek değerlerde olduğu zaman uygulanmaktadır. Büyük boyutlu karıştırma tanklarına olan gereksinim, bu prosesin uygulanmasını sınırlamaktadır. Konsantreye uygulanan sistem karıştırma liçi veya yığın liçi şeklinde olabilir. Karıştırma liçinde öğütülmüş cevher ya içine hava verilen ve mekanik olarak karıştırılan tanklarda ya da

hava ile karıştırılan pachuca tip reaktörlerinde oksidasyona maruz bırakılır. Bu sistemin avantajları; oksidasyon kinetiğinin yerinde liç ve yıgın liçine oranla yüksek olması, daha düşük tank hacimleri kullanılmasından dolayı ucuz olmasıdır. Ancak oksidasyon öncesinde konsantre devresine gereksinim duyulmaktadır (Holder *et al.* 2002). Bu sistem ilk olarak 1986 yılında Güney Afrika'daki Fairview altın madeninde sülfürlü refrakter altın flotasyon konsantresinin ön iyileştirilmesinde, Edwards kavurma tesisi ile paralel olarak uygulanmıştır. 1991 yılında kavurma ünitesi devreden çıkartılmış ve ön iyileştirme yöntemi olarak tamamen biyooksidasyon metodu kullanılmaya başlanmıştır. Tesiste 4 gün'lük oksidasyon süresi sonunda %94 Au kazanım oranına ulaşılmaktadır (Aswegen and Marais 1999). Günümüzde sülfürlü refrakter altın ve bazı metal konsantrlerinin karıştırmalı tanklarda biyooksidasyon yöntemi ile ön hazırlanmasında Biox® prosesi, BacTech prosesi ve BRGM prosesi olmak üzere 3 adet teknoloji kullanılmaktadır. Pering tesisinde Billiton Ltd. tarafından geliştirilen BioCop® teknolojisi ile işletme ölçeğinde dünyada bir ilk olarak kalkopirit konsantresi biyooksidasyona tabi tutulmaktadır (Anonymous (a), 2005). BacTech prosesi merkezi Avustralya'da bulunan aynı adı taşıyan şirket tarafından orta derecede termofilik bakteri kültürünün kullanıldığı bir yöntemdir. İlk uygulaması 1994 yılında Avustralya'daki Youanmi madeninde sülfürlü refrakter altın konsantreleri üzerinde olmuştur. Sonraki tesisler Beaconsfield (Avustralya) ve Laizhou (Çin) de kurulmuş ve bu tesislerde mezofilik bakteri kültürü kullanılmaktadır (Anonymous (b) 2005). GeoBiotics, LLC patentli Geocoat® prosesinde sülfür flotasyon konsantresi veya gravite konsantresi yıgın liçine tabi tutulmaktadır (Harvey *et al.* 2002). Elde edilen konsantre bakterilerle tankta karıştırılıp yıgın malzemesi olarak kullanılan maden artığı, çakıl veya diğer uygun bir materyalle üzerine kaplanmaktadır. Oksidasyon için gerekli oksijen yıgın tabanından verilmektedir (Shuey, 1999). Bu teknoloji ile 45– 90 günlük biyooksidasyon süresinden sonra %98 oranında altın kazanım değerlerine ulaşılabilirdiği bildirilmektedir. Yöntem 2003 yılından itibaren Afrika Pioneer Madencilik'in Güney Afrika'daki Agnes Madeni'nde uygulanmaya başlanmıştır. Yöntemin; kavurma, basınçlı oksidasyon ve karıştırmalı tank yöntemleri ile kıyaslandığında, yatırım maliyetinde %84, işletme maliyetinde %60 daha ucuz olduğu, düşük ve yüksek tenörlü cevherlere uygulanabildiği, hızlı tesis kurulumu, tesis ve ekipmanlardaki basitlik gibi üstünlükleri olduğu belirtilmektedir (Anonymous (c), 2005).

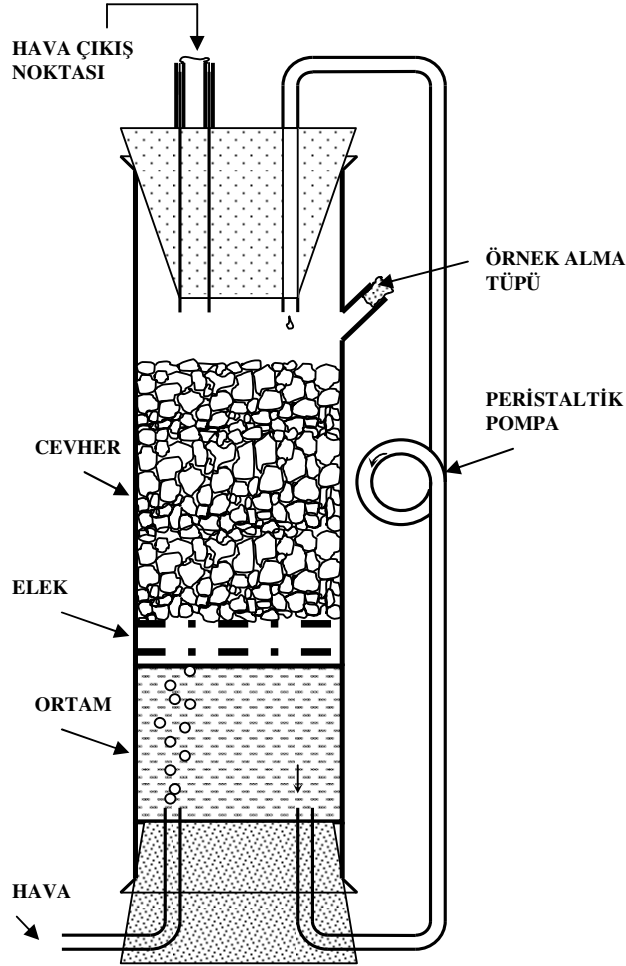
Uranyum: Düşük tenörlü cevherlerden uranyum biyoliçinin ticari uygulaması 1960'lardan beri yapılmaktadır. Bunlardan en bilineni Stanrock, Milliken ve Denison madenlerini kapsayan Kanada-Eliot gölü çevresindeki yerinde liçleridir. Stanrock madeninden yıllık uranyum üretimi 50 000 kg U_3O_8 'dir. Liç şartlarının iyileştirilmesinden sonra Milliken madeninde 60 000 kg U_3O_8 üretilmektedir. 1980'lerin başında uranyum üretiminde belirgin bir düşüş olmuştur. Denison madenleri yeni etkinliklerle 1988'de 25 milyon US\$'ın üzerinde bir değerle liç işleminden 347 t uranyumu elde etmiş fakat üretimi durdurulmuştur (Bosecker 1997).

2.5.6. Biyoliç modelleri ve liç teknikleri

Biyoliç, genel olarak %5 (w/w) oranının altında metal konsantrasyonları içeren düşük tenörlü cevherlerin arıtımı için endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Minerallerin biyoliçi sülfürlü cevherlerin işlenmesi için basit ve etkili bir tekniktir ve bakır ve uranyumun geri kazanımı için teknik ölçekte kullanılmaktadır. Mikrobiyal liç proseslerinin etkinliği ve ekonomikliği, bakteri aktivitesindeki yüksekliğe, cevherin kimyasal ve mineralojik kompozisyonuna bağlıdır (Bosecker 1997). Biyolojik destekli indirgeme proseslerinin iki kategorisi vardır. Bir cevher veya konsantre ya sulanan bir yığında ya da kuvvetli bir şekilde havalandırılan karıştırmalı tankta ince öğütülmüş mineral süspansiyonu şeklinde bulunur (Rawlings *et al.* 2003). Laboratuvar araştırmalarında genellikle percolator (kolon) liçi, submerged (daldırma) liçi ve column (sütun) liçi teknikleri kullanılmaktadır. Endüstriyel liç prosesleri ise, dump (dökme), heap (yığın), yeraltı ve tank liçidir.

Kolon (percolator) liçi: Bakteriyel liçde ilk denemeler hava aktarmalı kolonda gerçekleştirilmiştir. En basit haliyle kolon, içi cevher parçacıklarıyla dolu, altında elek yerleştirilmiş bir cam tüpten ibarettir (Şekil 2.11). Cevher, bakteri aşılansmış bir besinle sulandırılmıştır. Sütun boyunca damlayan liç sıvısı sirkülasyon için kolonun tepesine basınçlı steril havayla pompalanır. Aynı zamanda hava akımı sistem havalandırmasını kontrol eder. Liç prosesinin seyrini gözlemek için aralıklarla sıvı örnekleri alınır ve liç

prosesinin durumu, solüsyondan geçirilen metallerin mikrobiyolojik incelemeleri, kimyasal analizleri ve pH ölçümleriyle belirlenir (Bosecker 1997).

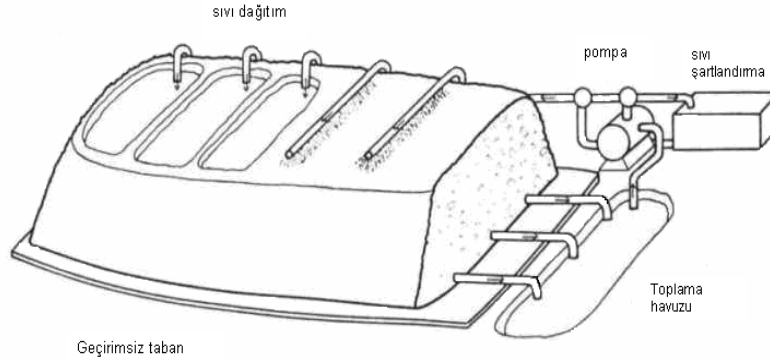


Şekil 2.11. Kolon liçi

Daldırma (Submerged) liçi: Oksijen desteği az ve yüzey rasyosu elverişsiz olduğu için kolon liçi çok verimli değildir, yavaştır ve 300 gün süren işlemler yadırganır. Bu yüzden kolon liçinin yerini, çalkalama veya karıştırma uygulanan ve liç sıvısında süspanse olmuş $<100 \mu\text{m}$ 'ye öğütülmüş malzeme kullanılan daldırma liçi almıştır. Yüksek havalandırma hızları, farklı parametrelerin kontrolü ve doğru takibi, bakteri aktivitesine ve gelişmesine yardım edeceğinden, reaksiyon süreleri kısalmış ve metal ekstraksiyonu artar. Süspanسیون liçi erlenlerde veya bir biyoreaktörde yapılabilir (Bosecker 1997).

Sütun (Column) liçi: Sütun liçi, kolon liçi prensibiyle çalışır ve yığın veya dökme liçi prosesleri için bir model olarak kullanılır. Boyutlarına bağlı olarak sütunlar cam, plastik, astarlı beton veya çelikten yapılabilir. Kapasiteleri birkaç kilogramdan birkaç tona kadar değişir. Farklı aralıklardaki çok sütunlu sistemler; örnek alma, CO₂, O₂, nem, pH veya sıcaklık ölçümü için yerleştirilmiş özel donanıma sahiptir. Bu, liçi şartları nasıl optimize edilir ve yığın veya dökme liçinden ne umulabilir şeklindeki sorular hakkında bilgi verir. (Bosecker 1997).

Dökme (Dump) liçi: Dökme liçi en eski procestir (Şekil 2.12). Yığınların boyutları değişir ve cevher miktarı birkaç yüz bin ton olabilir. Yığının tepesi sürekli olarak sulanır. Cevhere bağlı olan sıvı (lixiviant) su, asitli su veya aynı maden sahasındaki diğer liçi işletmelerinden alınan asit ferrik sülfat solüsyonu olabilir. Sızıntı suyu sirküle öncesinde, içinde bakteriler veya Fe(III)ün tekrar üremiş olduğu oksidasyon bölgesinden geçirilebilir (Bosecker 1997).



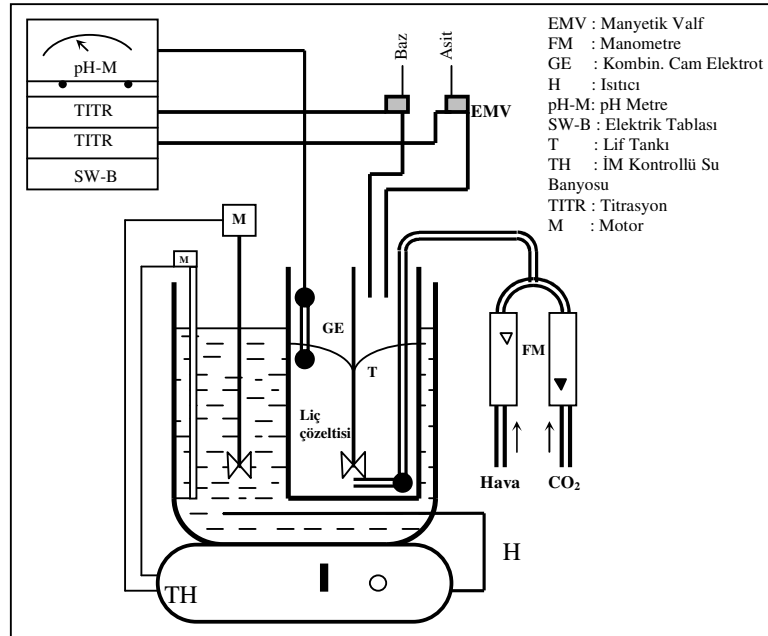
Şekil 2.12. Dökme (dump) liçi (Näveke 1986)

Yığın (Heap) liçi: Bu işlem temelde, flotasyonla konsantre edilemeyen ince öğütülmüş cevherler için kullanılır. Liçi işlemi 12 000 tondan fazla cevher içeren büyük havzalarda uygulanır. İşlem dökme liçine benzer (Bosecker 1997). Uygun biçimde düzenlenmiş bir yığın reaktöründe toplanmış cevher, etkili bir liçi sıvısı dağılım ve toplanma sistemiyle tamamlanmış ve geçirimsiz bir zemin üzerine istiflenmiştir. Asidik liçi solüsyonu, yığında gelişen mikroorganizmalarla öğütülmüş cevhere püskürtülür. Bu proseslerde

havalandırma, sıvı akışı sayesinde reaktör içine hava girişiyle ya da alta yerleştirilen borularla olabilir. Yığından akan metal içerikli liç solüsyonları toplanır ve metal kazanımı için gönderilir. Yığın reaktörlerin inşası ve çalıştırılması ucuzdur. Düşük tenörlü cevher arıtımında karıştırmalı tank reaktörlerden daha uygundur fakat yığın reaktörlerin idaresi ve havalandırılması daha zordur. Pratikte solüsyon pH'sını 1,8-2,2 aralığında tutmak zordur. pH 2,5'in üzerine çıkarsa metal çözünüm hızı azalır ve mineral yüzeyleri tabakalanarak, Fe(III) düşüşü olabilir. İlave edilen en önemli besin amonyumdur fakat pH'nın yükseldiği alanda amonyum gibi monovalent ilavesi, mineral yüzeylerini kaplayan ve solüsyondan Fe(III)'ü gideren çökelek jarosit oluşumuna neden olabilir. Yığınlar genellikle giderilen metalden liç solüsyonuna tekrar sirküle edilen malzeme ile sulanır ve sülfatlarla alüminyum gibi engelleyici iyonların gelişiminin önüne geçilmesi gerekir. Yığın reaktörleri aşlamak, tank reaktörleri aşlamaktan daha zordur. Mikrobiyal dağılımın yoğunluğu, karıştırmalı tank proseslerinde bir problem teşkil etmez. Hatta dikkatli dizayn edilmiş yığın reaktörlerde daha büyük tane boyutları, daha az havalandırma ve indirgenmiş proses kontrolü, karıştırmalı tank reaktörlerinden prosesi daha az etkiler. Bu işlemler biyomineralizasyon prosesinde aylar alır. Yığın liçi bakır cevherlerinin arıtımında uygulanmaktadır. Bunun yanında yığın teknolojisinin siyanürleme ile altın kazanımı ve yığına başlamadan önce altın içerikli cevherin ön arıtımında uygulanabileceği görülmüştür (Rawlings *et al.* 2003).

Tank liçi: Tank liçinin cevher konsantrelerinin arıtımı için çok daha etkili olduğu bulunmuştur ve birçok çinko sülfür konsantrinden toplam çinkonun %80'den fazlası ekstrakte edilmiştir. Tank liçi dökme, yığın veya yerinde liç proseslerinden –işletme ve inşası bakımından- daha pahalıdır. Fakat metal ekstraksiyon hızı daha yüksektir ve bu teknik, refrakter altın cevherlerinin biyoliçinde başarıyla kullanılır (Bosecker 1997). Karıştırmalı tank prosesleri ise sürekli akışlı havalandırmalı reaktörleri kullanırlar. Çok ince öğütülmüş mineral konsantrisi veya cevher, amonyum ve fosfat içerikli besinlerle birlikte ilk tanka ilave edilir. Karıştırılmış solüsyon, pH ve sıcaklık kontrollü ve mineral çözünümünün olduğu havalandırma tanklarından geçirilir. Mineral çözünümü, yığın reaktörlerde haftalar veya aylar alırken, karıştırmalı tank reaktörlerde sadece günler alır. Bu reaktörlerin çalışmasındaki en büyük sıkıntılardan birisi, yaklaşık %20 ile

sınırlanmış, süspansiyonda tutulabilen katı miktarları yani pülp yoğunluğudur. %20'den büyük pülp yoğunluklarında fiziksel ve mikrobiyal problemler oluşur. Yığın reaktörlerinden daha fazla sermaye ve işletme maliyetlerine ilaveten katı konsantrasyonundaki bu sınırlama, yüksek tenörlü metaller ve mineral konsantrasyonlarında karıştırmalı reaktörlerin kullanımını sınırlamak anlamına gelir. Pirit (FeS_2), arsenopirit (FeAsS), pentlandit ($(\text{FeNi})_9\text{S}_8$), sfalerit (ZnS), kovelit (CuS) ve kalkosit (Cu_2S) gibi minerallerin biyooksidasyon hızları $40\text{--}50^\circ\text{C}$ 'de başarılıdır. Artan sıcaklık veriminin metal çözünüm hızlarını artırmasına rağmen, hızdaki bu artış yüksek sıcaklıklı tank reaktörleriyle ilişkili ilave maliyetler gerektirir. Bunun yanında, kalkopirit (CuFeS_2) ve enarjit (Cu_3AsS_4) gibi cevherlerde durum farklıdır çünkü bunlar, $75\text{--}80^\circ\text{C}$ 'ye kadar gereken sıcaklıklar ister (Şekil 2.13) (Rawlings *et al.* 2003).



Şekil 2.13. Isı kontrollü tank liçi cihazı (Doğan 1974)

Yeraltı liçi: Yeraltı liçi genellikle terk edilmiş madenlerde yapılır. Galeriler su ile doldurulur ve işlenmemiş cevher veya yan galerilerdeki maden artıkları basınç altında (basınçlı su ile) yıkanır. Su, daha alt galerilerde toplanır ve daha sonra yüzeydeki bir proses tesisine pompalanır. Bu işlemin en bilinen uygulaması Kanada-Stanrock

uranyum madeninde yapılmıştır. Konvansiyonel yöntemlerle cevher yatakları işletilemez çünkü oldukça düşük tenörlüdürler veya yerinde liçlenecek kadar küçük değildirler. Uygun bakterileri içeren solüsyonlar, çatlaklı yapıdaki cevhere enjekte edilir. Reaksiyon için yeterli süre sonrasında sızıntı suyu komşu delik veya kuyulardan pompalanıp birikintilerde toplanır. İşlem gang kayasının geçirimsizliği ve cevher yapısının permeabilitesini gerektirir, böylece verimli liç solüsyonunun sızıntısı engellenir (Bosecker 1997).

2.6. Mikroorganizmalar

Mikroorganizmaların birkaç türü liç ortamlarından bulunmuştur ve liç sıvılarıyla asidik maden atıksularından izole edilmiştir. Çevresel şartlar, yüksek metal konsantrasyonları (200 g/l ye kadar çıkan) ve pH (3,6 ya kadar düşen) değerlerinden dolayı şiddetli ve ekstrem olarak tarif edilmesine rağmen bu sistemler bakteriler, fungi ve algları içine alan mikrobiyal biyoçeşitliliği gösterebilir. Bakteriler (*Thiobacillus* sp.), mayalar (*Rhodotorula* sp., *Trichosporon* sp.), amipler, flagellatlar (*eutrepia* sp.) ve protozoaların bir bakır madeninin asidik sularından elde edilmiş mikrobiyal ekolojik topluluğun bir kısmı olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu toplulukların seçilmiş organizmalarının bir kısmı Çizelge 2.4'de verilmiştir (Brandl 2001). Mikroorganizmalar bugüne dek dünya yüzeyindeki minerallerin oluşumu ve bozunumunda aktif rol almışlardır. En önemli mineral bozundurma mikroorganizmaları, atmosferden CO₂ karışımıyla ototrofik olarak gelişen, demir ve sülfür oksitleme kemolitotroflarıdır. Enerjiyi güneş ışığından alan çoğu ototrofik organizmaların aksine kemolitotroflar elektron alıcı olarak oksijeni, elektron verici olarak ya Fe(II)'yi ya da indirgenmiş inorganik sülfür bileşiklerini (bazısı her ikisini de) kullanarak enerjilerini sağlarlar. İnorganik sülfürün oksidasyonu sırasında sülfürik asit üretildiği için, bu organizmalar düşük pH ortamlarında büyür. Çoğu mineral biyooksidasyon prosesi 1,4-1,6 pH aralığında çalışır. Düşük pH'da Fe(III) çözülür, sülfür oksitleyen organizmaların çoğu, elektron alıcı olarak oksijen yerine Fe(III)'ü kullanabilirler. Bu organizmaların düşük beslenme ihtiyaçları, yığının sulanması veya sudaki demir ve/veya sülfür içerikli mineral süspansiyonunun havalandırılmasından sağlanır. Az miktarlarda inorganik

gübre, azot, fosfat, potasyum ve iz elementi sınırlaması oluşmamasını temin için eklenebilir. Mineral zenginleştirme ortamlarında doğal olarak gelişen mikroplar çoğu durumda geniş metal iyonu oranlarına toleranslıdır. 40°C ve altında işleyen mineral biyooksidasyon proseslerinde en önemli mikroorganizmalar Gram-negatif bakterilerin bir birleşimi olarak bilinir. Bunlar; demir ve sülfür oksitleyen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (öncelikle *Thiobacillus ferrooxidans*), sülfür oksitleyen *At. thiooxidans* (öncelikle *Thiobacillus thiooxidans*), *At. caldus* ve demir oksitleyen *Leptospirillum ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferriphilum*'dur (Rawlings *et al.* 2003).

Çizelge 2.4. Önemli mikroorganizmalardan bazılarının özellikleri

Tanım Kümesi	Organizma	Nutrient Tipi	Temel liç ajanı	pH aralığı	Opt. pH	Sıcaklık (°C)	Referans
Archaea	<i>Acidianus brierleyi</i>	Seçmeli heterotrofik	H ₂ SO ₄	asidofilik	1,5-3,0	45-75	Munoz et al. (1995)
	<i>Sulfolobus brierleyi</i>	kemolitoototrofik	Fe(III), H ₂ SO ₄			Ekstrem termofilik	Brierleyi (1977)
Bakteri	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	kemolitoototrofik	Fe(III)		2,5-3,0	30	Sand (1992)
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	kemolitoototrofik	Fe(III), H ₂ SO ₄	1,4-6,0	2,4	28-35	Sand (1992)
	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	kemolitoototrofik	H ₂ SO ₄	0,5-6,0	2,0-3,5	10-37	Sand (1992)

Th-bakterileri diye bilinen *Thiobacillus* benzeri bakteriler orta-termofilik bakterilerdir ve 50°C sıcaklıklarda pirit, pentlandit ve kalkopirite gelişirler. Fe(II)'yi enerji kaynağı olarak kullanırlar fakat gelişimleri sadece maya özütlemesi varlığında gözlenmiştir. 60°C sıcaklıkların üzerinde gelişen ekstrem-termofilik bakteriler Brierley (1973), Norris (1986), Karavaiko (1988) tarafından izole edilmiştir. *Sulfolobus* geniyile ortak olan *Acidianus brierleyi*, Fe(II)'yi, elementer sülfürü oksitleyen ve metal sülfürlerde gelişen kemolitoototrofik, fakültatif (seçmeli) aerobik, ekstrem asidofilik bir *Archaeon*'dur. *Sulfolobus* geni üyeleri aerobik, Fe(II), elementer sülfür ve sülfür minerallerini oksitleyen, fakültatif (seçmeli) kemolitootrofik bakterilerdir. Gelişim ve enerji sağlamak için organik ilavelere ihtiyaç duyan fungi ve heterotrofik bakteriler, metal liçine yardım edebilir. Bakteriler arasında metal çözünümünde en etkili olan *Bacillus* cinsinin üyelerinden *Aspergillus* ve *Penicillium* en önemlilerinden birkaçıdır (Bosecker 1997). Organizmaların bu grubu hücre dışı metabolitleri kullanır ve birçok hetetrof, organik

asitlerin çıkarılmasıyla metal çözünümüne de yardım edebilirler. Termofilik mikroorganizmaların bir türü ise, biyoliç ortamlarından zenginleştirilip izole edilmiştir. Gelişimleri ve metal liçi için optimum sıcaklık 65–85°C arasındadır. Maden atıklarından bakır ekstraksiyonu mezofilik organizmalar yerine, termofilik organizmalar kullanılarak daha verimli olurken, ekstrem termofilik mikroorganizmalar çalkalamalı sistemleri sınırlamakta, bazı pratik uygulamalar yüzünden, yüksek pülp yoğunluklarına ve bakıra daha hassasiyet gösterirler (Brandl 2001). *Leptospirillum ferrooxidans*, Ermenistan'daki maden sularından 1972'de Markosyan tarafından izole edilmiş, asidofilik, kemolitotrofik, Fe(II)'yi oksitleme bakterisidir. Bu organizma, *T. ferrooxidans*'dan daha yüksek uranyum, molibden ve gümüş konsantrasyonlarına ve daha düşük pH değerlerine tahammüllüdür fakat sülfür veya sülfür bileşiklerini oksitleme yetenekleri yoktur ve bakıra daha hassastır. Bu yüzden tek başına sülfürlü minerallere saldıramaz. Bu, sadece *T. ferrooxidans* veya *T. thiooxidans* ile birlikte yapılabilir (Bosecker 1997). Çevresel ortamlarda, *Leptospirillum* sp., *T. ferrooxidans*'dan daha bol bulunmaktadır (Brandl 2001). *L. ferrooxidans*, *Spirillaceae* türünden olup mezofilik bir bakteridir, ototrofik olarak gelişirler ve spiral şekillidirler. Bu tür bakterilerin, Fe(II)'yi oksitlemesi sonucunda oluşan Fe(III) ile sülfürlü cevherleri asidik koşullarda, dolaylı olarak liç edebilme yetenekleri vardır. *L. ferrooxidans*'ın gelişme için optimum sıcaklığı 30°C ve pH aralığı 1,5-5,0 dır (Akçıl ve Çiftçi 2003). *L. ferrooxidans* Fe(II) için *T. ferrooxidans*'dan daha caziptir. *L. ferrooxidans* *T. ferrooxidans*'ı inhibe ederek 1,3 lük pH ile daha güçlü asidede ve 30°C'lik optimum sıcaklıklarda gelişebilir (Suzuki 2001).

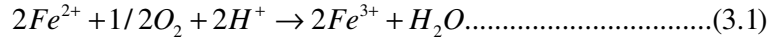
2.6.1. Thiobacillus türü bakteriler

Biyoliçte en etkili bakteri *Thiobacillus* cinsine ait olanıdır. Bunlar; Gram-negatiftir, aerobik şartlar altında gelişirler, çubuk formu sporsuzdurlar. Çoğu thiobacilli yeni hücre materyalinin sentezi için karbon kaynakları olarak, atmosferdeki karbondioksiti kullanan kemolitototrofik türlerdir. Enerji; son oksidasyon ürünü olan sülfat, tiyosülfat, elementer sülfür ve sülfürleri içeren, kısmen indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonundan çıkar. Bakteriyel liç, solüsyonda daha çok metal iyonu kalan 1,5-3,0 pH aralıklarındaki asidik ortamda gerçekleştirildiğinden, asidofilik *T. ferrooxidans* ve *T.*

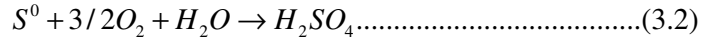
thiooxidans özel bir öneme sahiptir. Diğer thiobacilliler de sülfür ve sülfürleri oksitleyebilir fakat onlar yalnızca metal iyonlarının solüsyonda tutulamadığı daha yüksek pH değerlerinde gelişirler. *T. thiooxidans* Waksman and Joffe tarafından 1922'de izole edilmiştir ve elementer sülfürün hızlı oksidasyonu için en bilinen türdür. Diğer kısmen-indirgenmiş sülfür bileşikleri de kullanılır ve sülfürik asit 1,5-1,0 hatta daha da düşük pH ortamına düşürülerek üretilir. Bununla birlikte, bakteriyel liçte en önemli rolü *Thiobacillus ferrooxidans* oynar. Bu bakteri, asidik kömür madeni atıksularından ilk olarak 1947'de Colmer and Hinkle tarafından izole edilmiştir. Morfolojik olarak hücreler *T. thiooxidans* ile aynıdır fakat elementer sülfürün çok daha yavaş cereyan etmesiyle bundan ayrılır. *T. ferrooxidans* enerjiyi Fe(II)'yi bir elektron verici olarak kullanabilen indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonundan almasıyla diğer tüm thiobacillilerden ayrılır. Oksijen olmadığında da *T. ferrooxidans*, bir alternatif elektron toplayıcı olarak Fe(III)'ü kullanarak, indirgenmiş inorganik sülfür bileşiklerinde gelişmektedir (Bosecker 1997). 1957'ye kadar maden sahaları gibi asidik ortamlarda gelişen *T. ferrooxidans* bakterisi olmadan ekstraksiyonun mümkün olmayacağını hiç kimse fark etmemişti. Bu mikroorganizma sayesinde, her yıl milyonlarca tonluk düşük tenörlü cevherlerden bakır cevheri geri kazanılmaktadır (Christine 2005). Bakteriler içinde en çok çalışılan mikroorganizma *T. ferrooxidans*'dır. Genetik çalışmalar, liç işlemlerinde *T. ferrooxidans*'ın rolünün çok daha fazla olduğunu ortaya çıkarmıştır. *T. ferrooxidans* kemolitotrofik organizmalar grubuna aittir. Organizma çubuk şekilli, sporsuz formlu, Gram-negatiftir, kendiliğinden hareket edebilen ve tek kutuplu kamçılıdır. Karbon kaynağı olarak CO₂'den yararlanır, Fe(II)'yi oksitler ve azot kaynağı olarak amonyumu kullanırlar. *T. ferrooxidans* tam anlamıyla aerobik organizma olarak nitelendirilmesine rağmen, elektron alıcı olarak Fe(III)'ü kullanarak oksijensiz ortamlarda elementer sülfür veya metal sülfürlerde de gelişebilir. *Thiobacillus* geni kemolitototrofik organizmaların çok yönlü bir grubunu temsil eder. Gelişmeleri için gereken optimum pH değerleri 2-8 arasında değişir. Sülfür oksitleyen bakterilerin elementer sülfürle 0,5'ten 9,0'a kadar yüksek alkalın uçucu kül süspansiyonlarının pH'sını düşürme yetenekleri olduğu belirtilmiştir. Thiobacillilerin liç ekosistemlerinin asidifikasyonunu yükseltmeye de yardım etmeleri muhtemeldir (Brandl 2001).

Bu türlerin günümüzde en detaylı tanım bilgisi Leduc and Ferroni (1994) tarafından verilmiştir. Huber and Stetter (1989) tarafından ise asidofilik thiobacillinin iki yeni türü daha tanımlanmıştır: *T. prosperus* halo-toleranslı metal hareketlendirme bakterilerinin yeni bir grubunu temsil eder, *T. cuprinus* ise metal sülfürleri oksitleyen fakat Fe(II)'yi oksitlemeyen fakültatif kemolitototrofik bir bakteridir. Bu mikroorganizma kalkopiritten bakırı tercihli olarak harekete geçiren bakteri olarak tanımlanmıştır. Fizyolojik özellikleri nedeniyle her iki tür de biyoliç potansiyeline sahip olabilir (Bosecker 1997).

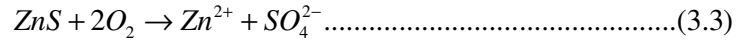
T. ferrooxidans 3.1 ve 3.2 nolu denklemlerde gösterildiği gibi enerji kaynağı olarak ya Fe(II)'yi kullanır;



ya da sülfürü kullanır;



ve bakteriyel liç ajanı olarak fazlasıyla çalışılmıştır. *T. thiooxidans* ise sadece sülfürü oksitleyebilir ve demir varlığında, minerallerin dolaylı ve doğrudan (direk) liç süresince birçok mineralden toplanan sülfürün giderilmesi için kullanılabilir, örneğin;



Mikrobiyal liçte farklı mikroorganizmaların önemini değerlendirilmesi son yıllarda yoğunlaşmıştır. Sand *et al.* (2001) yığın liçi örneklerinde (diğer sülfür mineralleriyle piritin) süzdürme deneylerinde *T. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans* ve *T. thiooxidans* sayılarını teker teker saymıştır. Bu bakteriler hepsinde görülmüştür ve *L. ferrooxidans* 20°C ve üzerinde *T. ferrooxidans* kadar bol ama 14°C'de *T. ferrooxidans* sayısı durmuştur. Espejo *et al.* (1988), Fe(II)'li ortamla liçleme sonrasında kalkozit, kovellit ve bakır oksitli bakır cevherinden kazanılmış mikroorganizmaları çalışmışlardır. *T. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* düşük Fe(II) konsantrasyonlarında gözlenirken, *T. ferrooxidans* yüksek Fe(II) konsantrasyonlarında baskın organizmadır. Yüksek sülfürik asit konsantrasyonlarında *T. thiooxidans* ve *L. ferrooxidans* daha baskındır. 1,6'lık sabit pH'da 1,25 M'lık yüksek sülfat konsantrasyonu, her üç türde bulunduğu için, bakteriyel popülasyonu etkilememiştir. Rawlings *et al.*, (1999) *T. ferrooxidans*'ın yerine *T. thiooxidans* veya *T. caldus* ile *L. ferrooxidans* kombinasyonu ticari liç proseslerinin

neden baskın olduğunu tartışmıştır. Diğer raporlarla beraber şu sonuca varmışlardır; yüksek Fe(III)/ Fe(II) oranı (yüksek redoks potansiyeli), düşük pH ve yüksek sıcaklıklı ticari liç işlemlerinde, ya kolon ya yığın ya da sürekli-akımlı tank reaktörlerde genellikle *L. ferrooxidans* *T. ferrooxidans*'dan daha fazla tercih edilir. Fe(II) oksidasyonu için biyoreaktör işleminin kinetikleri bu sonuçları destekler (Suzuki 2001).

Bakteriyel Fe(II) iyonu oksidasyon sistemi iki adımdan ibarettir; bir bakteriyel oksidasyon adımı ve bir de hücre taşıyıcı geri kazanım adımı. İlk adımda Fe(II) iyonu, akışkan yatak tipi reaktörde bir hücre taşıyıcıda adsorblanan *T. ferrooxidans* vasıtasıyla oksitlenir. İkinci adımda, hücre taşıyıcı yerleştirilmiş koyulaştırıcı tarafından konsantre edilir ve yüksek bakteriyel konsantrasyonu sürdürmek için oksidasyon adımı kullanılır (Kawabe *et al.* 1999).

2.7. Bölgenin Jeolojisi

2.7.1. Madenköy Cu-Zn cevher yatağı

Maden sahası Rize ilinin Çayeli ilçesine bağlı Madenköy'de bulunmaktadır. Karadeniz sahilinde bulunan Çayeli ilçesinin Madenköy'e uzaklığı 8 km dir. Maden sahası bir yerleşme yeridir ve tamamen çay bahçeleriyle kaplıdır. Çayeli-Madenköy bakır, çinko ve pirit yatağı, Türkiye'nin en önemli sülfürlü bakır ve çinko kaynaklarından biridir. Cevherleşmenin dağılımını kontrol eden etmenleri ortaya koyabilmek amacıyla 1972 yılında M.T.A tarafından bu sahada 0,2 km²'lik bir alanın 1:1 000 ölçekli jeoloji haritası yapılmış, mineralleşmenin yapıyla ilgili olduğu ve belli bir istiflenme içinde bulunduğu ortaya konmuştur. Yüzeyde mineralleşme ile ilişkili olarak dasitik piroklastlarda çatlak ve boşluk dolgusu şeklinde çok küçük taneli hegzahedr kristal şekilli pirit ile silisleşmiş kısımlarda gri kuvars pirit- kalkopirit ve az sfalerit içeren damar ve damarcıklar izlenmektedir. Sahanın güneyinde mor tüfler içinde ve mor tüflerle dasitik piroklastların sınırında masif cevher bantları; sahanın orta kesiminde ise dasitik piroklastlarla mor tüflerin sınırında, kaolinleşmiş tuf parçaları içeren pirit yığılımları vardır.

Sahadaki asıl cevher kütleleri yeraltında gelişmiştir, yüzeyde mostra vermemektedir. Ağsal tip cevher, dasitik piroklastların üst seviyeleri içinde, yersel olarak da mor tüflerde, masif tip cevher ise, dasitik piroklastlarla üst bazik serinin sınırında ve üst bazik serinin alt seviyelerinde bulunmaktadır. Ağsal cevher, dağılım düzenli olmamakla beraber esas olarak masif cevher merceklerinin altında iyi gelişmiştir. Ortalama kalınlığı 20 m kadardır. Bu cevheri oluşturan damar ve damarcıklar ile saçılmış olarak bulunan metalik mineraller yukarıdan aşağıya doğru azalır. Masif tip cevher, üst bazik serinin tabanında ve alt seviyeleri içinde mercekler ve bantlar şeklinde bulunmaktadır. Masif tip cevher mercekleri ve bantları üstten mor tüflerle sınırlanmışlardır. Masif cevher mercekleri 20–25 derece ile kuzeydoğuya dalımlı, 60–85 derece ile kuzeybatıya eğimlidirler. Cevherleşmenin merkezî kısmında ortalama kalınlıkları 20–25 m kadardır. Kuzeybatı eğim yönünde uzanımları ise, yine oluş sırasına göre 200 m, 300–350 m ve 250–300 metredir. Kuzeydoğu yönündeki uzanımları 450 metreye yakındır. Masif tip cevher bantları birkaç seviye halinde ve mor tüfler içinde bulunurlar. Yayılma sahaları sınırlıdır. Kalınlıkları 0,5–2 m arasında değişmektedir. Cevherin bileşenleri, esas olarak kalkopirit, pirit ve az sfalerittir. Gang olarak kuvars ve barit bulunmaktadır. Ağsal yapıyı oluşturan bir damarda genel olarak dışta gri kuvars-pirit-kalkopirit, ortada sfalerit, merkezî kısımda ise barit-pirit, bazı damarlarda dışta kalkopirit, ortada sfalerit, merkezî kısımda ise barit, diğer bazılarında ise yalnız pirit-kalkopirit veya dışta kalkopirit, merkezî kısımda ise sfalerit izlenmektedir. Ayrıca pirit, kalkopirit ve sfalerit bağımsız saçılmış taneler ve damarcıklar oluştururlar. Bu cevherin genel görünüşü mineralleşmenin hidrotermal metasomatizma sonucu oluştuğunu göstermektedir. Üst zonlara doğru cevher mineralleri artmakta, yantaş azalmaktadır. Burada cevher mineralleriyle beraber gri kuvars ve kaolinleşmiş kayaç parçaları vardır. Bu özellikteki cevher, ağsal tip cevher ile masif tip cevher arasında geçiş sağlamaktadır. Masif cevher, sahada bant ve mercek şeklinde bulunur. Cevher mor tüflerin konumuna tam anlamıyla uygun olarak yer aldığından, tavan kesin bir sınıra sahiptir. Demir oksitleri ve hidroksitlerinden ileri gelen mor-kahverengi, tavantaşının belirgin özelliğidir. Bu yatağa tavandan bakıldığında yatağın denizel çökel kökenli olduğuna dair kuvvetli bir izlenim uyanmaktadır. Masif cevher bantları, esas olarak sfalerit, kalkopirit, az miktarda pirit ve galenit içerirler. Fakat genellikle sfalerit ve kalkopirit stratigrafik olarak ayrı oluşumlar halindedir. Bu durumda bu minerallerden biri diğeri içinde eksolüsyon şeklinde

bulunur. Birinci ve özellikle ikinci mercekte sfalerit, üçüncü mercekte ise kalkopirit daha fazladır, önce oluşan cevher mineralleri, daha sonra oluşanlar tarafından kesilmiş, çatlak ve boşlukları doldurulmuş, tavanda ise bu mineraller tarafından örtülmüştür. Bunun sonucunda, her bir mercekte üstte çinko, ortada ise bakır tenoru yüksek seviyeler oluşmuştur. Tabana doğru pirit artmaktadır. Bu cevher esasen pirit, markasit, kalkopirit, sfalerit, galenit, çok az bornit ve tetraedrit içeriklidir. Gang minerali barit, klorit ve kalsittir (Altun 1976).

2.8. Taguchi Yöntemi

Taguchi yönteminin genel fikri, küçük faktöriyel ya da ortogonal düzenlemeleri deneysel yönden hesaplanan unsurların varyasyonlarını montaj varyasyonlarına uyarlayıp tahmini olarak hesaplamalar yapar. Bu yöntem açık ya da kapalı fonksiyonların hepsine uygulanabilmektedir (Samtaş ve Gülesin 2005). Taguchi Yöntemi, üründe ve proseste, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin düzeylerinin en uygun kombinasyonunu seçerek ürün ve prosesteği değişkenliği en aza indirmeye çalışan bir deneysel tasarım yöntemidir (Baynal 2005). Taguchi yöntemi, ürün kalitesini artırmak ve düzenlemek amacı için deneylerin analiz ve tasarımının sistematik bir uygulamasıdır. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden iki farklılığı vardır. Birincisi, bir deneyi etkileyen parametreleri kontrol edilen ve edilmeyen (boş faktör) olarak araştırabilir. İkincisi, bu yöntem iki seviyeden daha fazlası için parametreleri araştırmakta kullanılır. Çoklu performans karakteristikleriyle bir prosesi optimize etmek için Taguchi yöntemindeki parametre dizaynının kullanımı şu adımları içermektedir; performans karakteristiklerini saptamak, hesaplamak ve değerlendirilebilecek proses parametrelerini seçmek, proses için parametre seviyelerinin sayısını ve muhtemel proses parametreleri arasındaki etkileşimi sağlamak, uygun ortogonal düzeni seçmek ve ortogonal düzende proses parametrelerinin tayinini yapmak, ortogonal düzenin tanzimine dayalı deneyleri yönetmek, ANOVA ve performans karakteristiklerini kullanarak deneysel sonuçları analiz etmek, proses parametrelerinin optimum seviyelerini seçmek ve tüm doğrulama deneyleriyle optimum proses parametrelerini doğrulamaktır (Çopur vd 2004)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Cevherin özellikleri ve temin edilmesi

Pirit, yuvarlağımsı şekilsiz taneler halinde, kısmen kalkopirit ve sfalerit içinde veya sfalerit, kalkopirit, bornit ve tetraedritle jel yapılı oluşumlar halinde, çatlakları kalkopiritle doldurulmuş olarak izlenmektedir. Markasit, pirit içinde ve piritten dönüşmüş olarak bulunur. Kalkopirit, yarı şekillenmiş oluşumlar yanında sfalerit içinde ince ayrıntılar ekssolüsyon halinde, bazen sfaleritle beraber piritin çatlaklarını doldurmuş olarak veya piritle beraber konsantrik kabuklu kürecikler halinde sfalerit içinde yer almıştır. Sfalerit, şekilsiz oluşumlar, pirit, kalkopirit ve gang içinde kapanımlar halinde veya piritin yerini almış olarak görülmektedir. Bornit, konsantrik küreciklerin kabuk ve çekirdeğinde, tetraedrit ise yine bu konsantrik kabuklu küreciklerde izlenmektedir (Altun 1976).

Çalışmalarda kullanılacak temel materyal, Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş. ne ait Madenköy Cu-Zn cevheri olup, işletmeye ait 8 nolu stokta bulundurulan ve “klastik cevher” diye adlandırılan kompleks sülfürlü Cu-Zn-Pb cevheridir.

3.1.2. Mikroorganizmalar

Deneylerde asidik maden atıksularından elde edilen, gram-negatif, aerobik şartlar altında gelişen, çubuk formu sporsuz yapılı, yeni hücre materyalinin sentezi için karbon kaynakları olarak, atmosferdeki karbondioksiti kullanan kemolitototrofik *Thiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak bakterinin üretimi ve izolasyonu için Trabzon-Yomra ilçesinde bulunan ve Ber-Oner Madencilik A.Ş.'ne ait bakır ocağı drenaj suyundan ve Murgul Bakır İşletmeleri Damar Ocağı drenaj sularından alınan su numuneleri kullanılarak bakteri üretimi ve izolasyonu çalışmalarına başlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Deneylerde kullanılan cevherin hazırlanması

Deneylerde kullanılan cevher Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Laboratuvarında Retsch, Typ BB2, Masch Nr 65110 tip çeneli kırıcıda 1 mm altına kırılmış, Retsch, SK100 Standard Gußeisen tip öğütücüde 270 mesh (-0,053 mm/53 µm) altına öğütülmüştür. Öğütülen numuneler ASTM Test Seive Retsch 5657 Haan tip eleklerle Retsch 3D tip eleme aletinde dört farklı boyuta ayrılmıştır. Bu tane boyutları, +120 (+0,125 mm/+125 µm), -120+170 (-0,125 mm+0,090 mm/-125 µm+90 µm), -170+270 (-0,090 mm+0,053 mm/-90 µm+53 µm) ve -270 (-0,053 mm/53 µm) mesh olarak sınıflandırılmıştır. Daha sonra cevher numuneleri analizleri yapılmak üzere M.T.A. Genel Müd. Analitik Kimya Birimi Laboratuvarlarına gönderilmiş ve cevher analiz sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Biyoliç uygulanacak cevhere ait analizler*-2

NUMUNE NO	TANE BOYUTU (mesh)	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)	Fe (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)
2	+120	2,95	8,42	0,53	31,78	1,5	82,5
3	-120+170	3,76	13,02	0,43	27,81	1,6	109,7
4	-170+270	4,14	14,52	0,23	24,30	1,9	108,1
5	-270	4,80	15,80	0,58	20,99	1,8	111,2

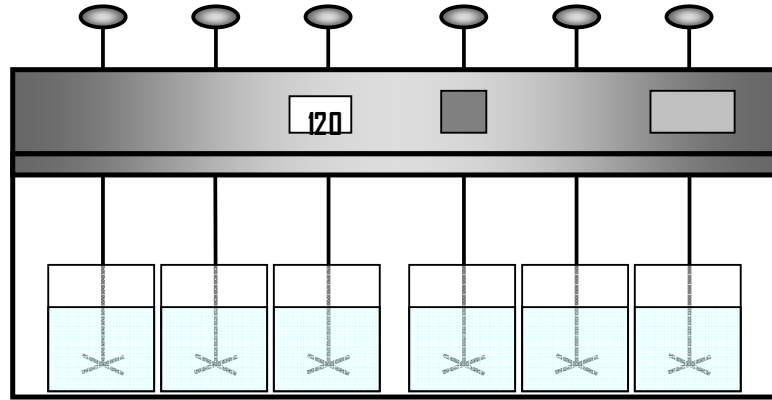
* M.T.A. Analitik Kimya Birimi tarafından yapılmıştır.

3.2.2. Deney düzeneği

Bakteri izolasyon deneylerinde 250 ml.lik erlenlerle 8 gözlü ROSI 1000 Thermolyne Orbital Shaking Incubator (Şekil 3. 1) marka çalkalayıcı kullanılarak 20-30 gün süreli çalkalama deneyleri yapılmıştır. Biyoliç optimizasyon deneyleri ise, Velp Scientifica, Leaching test/Jar Test JLT6 marka 6 ve 4 gözlü 2 adet Jar Test Cihazı (Şekil 3.2) kullanılarak, 1000 ml hacimli beherlerde gerçekleştirilmiştir. pH ve sıcaklık ölçümler Schott Instruments handylab multi 12 marka pH-metre ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan Fe(II) analizleri için Shimadzu UV160A Marka spektrofotometre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Bakteri izolasyon deneylerinde kullanılan inkübatör



Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan 6 gözlü jar test cihazı

3.2.3. Optimizasyon deneyleri

Deneyel planı saptamak için, ortogonal düzen deneysel dizayn yöntemi $L_{16}(4^5)$ seçilmiştir. Optimizasyon deneylerinde pH, cevher miktarı (pülp yoğunluğu), aşı hacmi (bakteri miktarı), tane boyutu ve karıştırma hızı parametreler olarak seçilmiştir. Optimizasyon deneyleri aşağıdaki Çizelge 3.2'de verildiği şekilde düzenlenmiştir. Bu çizelgeye göre her parametre seviyesi pH=A, cevher miktarı=B, aşı hacmi=C, karıştırma hızı=D, tane boyutu=E ve deney süresi=F şeklinde kodlandırılmıştır. Ayrıca her parametre seviyeleri (1,2,3,4) şeklinde numaralandırılarak Taguchi Yöntemi deneysel planında belirlenen deneylerde örneğin; pH=1,50, cevher miktarı=20 g, aşı hacmi=10 ml, karıştırma hızı=90 rpm ve tane boyutu=+120 mesh olan deney için (11111) şeklinde

kodlandırılmıştır (Çizelge 3.3). Biyoliç süresi, deneysel plan dışında tutulmuş ve her 96 saatte bir numune alımı yapılarak geri kalan beş parametre çalışılmıştır. Her deney için aşılacak bakteri, deney başlamadan 10 gün önce aşılama ile çoğaltılıp 10 günlük yaşa ulaşınca erlenlerden alınarak biyoliç yapılacak deney düzeneklerindeki beherlere cevherle birlikte aşılanmıştır. Biyoliç optimizasyon deneylerinde kullanılan 6 ve 4 gözlü 2 ayrı Jar test cihazına yerleştirilen 10 adet 1000 ml hacimli beherlere belirlenen parametrelere göre cevher, bakteri, modifiye edilmiş 9K* besiyeri konarak farklı hızlarda karıştırma işlemi yapılmıştır. Deney sırasında belirlenen günlerde pH, sıcaklık, Fe(II), Fe(III) ve Cu+Zn konsantrasyonları ölçülmüştür. Her bir deneyin süresi 20 gün olmak kaydıyla ikişer tekrar deneyleri ile birlikte 3 deney yapılmıştır. Toplam deney sayısı 48 adet olmuştur. Gerçekleştirilen deneyler sonunda bulunan en iyi parametrelerin ikişer kez doğrulama deneyleri yapılmıştır. Bulunan en iyi parametre ile yapılan biyoliç deneyleri ile deneylerde kullanılan modifiye edilmiş 9K* besiyeri yerine safsu kullanılarak karşılaştırma deneyleri de yapılmıştır.

Çizelge 3.2. Taguchi Yöntemi'nde kullanılacak parametreler ve seviyeleri

PARAMETRELER	SEVİYE					
	1	2	3	4		
(A) - pH	1,50	2,00	2,25	2,50		
(B) - CEVHER MİKTARI (g)	20	30	40	50		
(C) - BAKTERİ MİKTARI (ml)	10	15	20	25		
(D) - KARIŞTIRMA HIZI(rpm)	90	120	150	200		
(E) - TANE BOYUTU (mesh)	+120	-120+170	-170+270	-270		
(F) - BİYOLİÇ SÜRESİ (saat)	0,17	96	192	288	384	480

Çizelge 3.3. Taguchi Yöntemi rastgele plan tablosu [$L_{16}=(4^5)$]

DENEY NO	TÜR	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ				
		A	B	C	D	E
1	(3B1A)	1	1	1	1	1
2	(4B1A)	1	2	2	2	2
3	(1B1A)	1	3	3	3	3
4	(2B1A)	1	4	4	4	4
5	(1B2A)	2	1	2	3	4
6	(2B2A)	2	2	1	4	3
7	(3B2A)	2	3	4	1	2
8	(4B2A)	2	4	3	2	1
9	(2B3A)	3	1	3	4	2
10	(1B3A)	3	2	4	3	1
11	(4B3A)	3	3	1	2	4
12	(3B3A)	3	4	2	1	3
13	(4B4A)	4	1	4	2	3
14	(3B4A)	4	2	3	1	4
15	(2B4A)	4	3	2	4	1
16	(1B4A)	4	4	1	3	2
17	Optimum					
18	safsu					

3.2.4. Analizlerin yapılışı

Gerek bakteri izolasyonu sırasında gerekse de biyoliç optimizasyon deneyleri sırasında yapılan Fe(II) analizleri, 50 ml numune için 20 ml phenanthroline+10 ml amonyum asetat çözeltisi karışımı kullanılarak, 100 ml ye seyreltilip reaktif ilavesinden sonra spektrofotometre ile yapılmıştır. Fe(III) analizleri ise, sulfosalisilik asit indikatörü ile EDTA çözeltisi kullanılarak, Cu(II) analizleri ise müreksit indikatörü kullanılarak yapılan titrasyon yöntemine göre saptanmıştır (Gülensoy 1984). Demir iyon konsantrasyonları Fe(II), Fe(III) ve toplam Fe, bakır ve çinko iyon konsantrasyonları ise Cu+Zn şeklinde birlikte analiz edilerek bulunmuş ve hesaplamalarda kullanılmıştır. Elde edilen demir ve bakır+çinko konsantrasyonlarının verimleri ise şu şekilde hesaplanmıştır. Cevher bünyesinde bulunan demir ve bakır+çinko miktarlarının kullanılan çözeltideki hacme tekabül eden miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler, biyoliç işlemi sonunda tamamının çözeltiliye geçeceği varsayılarak “toplam çözeltiliye geçmesi gereken miktar” olarak belirlenmiştir. Biyoliç işlemi sonrası çözeltili içerisinde tespit edilen konsantrasyon miktarları analiz edilip “biyoliç sonrası elde edilen toplam konsantrasyonlar” olarak belirlenmiş ve birbirlerine oranlanarak toplam verimler yüzde olarak bulunmuştur.

Analizlerde kullanılan çözeltiler: Yapılan analizlerde kullanılan çözelti ve reaktifler şunlardır: 0,01 N EDTA, sulfosalisilik asit, amonyum klorür tampon çözeltisi, phenanthroline, amonyum asetat tampon çözeltisi, seyreltik amonyak çözeltisi, indikatör müreksid çözeltisi, $KMnO_4$ çözeltisi, NaOH ve %10'luk H_2SO_4 çözeltisi, seyreltik HCl çözeltisi, Loposo 10, 9K, modifiye edilmiş 9K₃₃, Modifiye edilmiş 9K₃₃* ve Modifiye edilmiş 9K* besiyerleri, safsu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Bakteri İzolasyon Deneyleri

Bakteri üretimi ve izolasyonu için seçilen Murgul bakır ocağının çevresinde bulunan asidik suların düşük pH, kahverengimsi-kırmızımsı Fe(III) ve sülfür depozitlerinde olduğu gözlenmiş olup, bu özellikler nedeniyle elde edilecek mikroorganizmaların kaynağı olarak kabul edilmiştir. Bu bölge civarında yaşayan asidofilik bakterilerin mevsimsel sıcaklık değişimlerine, farklı çözünen madde konsantrasyonlarına ve biyoliç deneylerinde kullanılmak üzere seçilmiş olan cevhere sürekli maruz kalarak, bu şartlara adapte olmuş olmaları gerçeği ile kullanımlarında avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Ayrıca yerli bakteriler, bu şartlara uyarlanmış toplama türlerine göre avantaja da sahiptirler ve cevherin kimyasal kompozisyonunu da arttırabilirler. Bu avantaj, metal ekstraksiyonunda artışa da neden olabilmektedir. Ayrıca, kültür ortamının optimum pH'sı genellikle 2,3 de çalışılmıştır. Bunun aksine, izole edilmiş türler daha düşük pH değerlerinde (2-2,25) daha hızlı spesifik büyüme gösterir. Bu durum Lavalle *et al.* (2005)'in yapmış olduğu çalışmada da bildirilmiştir.

Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler, farklı besiyerlerinde çoğalmaları için yaklaşık 3 ile 25 gün arasında 100-150 rpm ve oda sıcaklığına ayarlanmış karıştırmalı inkübatörde bekletilmiştir. Murgul Bakır İşletmeleri Damar Ocağı asidik sularından alınan su örnekleri, laboratuvar şartlarında Silverman and Lundgren'in (1959) 9K ortamının modifiye edilmiş 9K₃₃ besiyerinin, genellikle 150 mL'lik hacmiyle 1,5 mL bakteri solüsyonu şeklinde kültürlenmiştir. 3 ila 25 günün sonunda besiyeri renginin şeffaftan koyu turuncu-kırmızımsı bir renge dönüşmesine dek 110 rpm hızda çalkalayıcıda (gerekli karbonun temini için CO₂'nin ortama giren havadan sağlanabilmesi amacıyla) çalkalanmak suretiyle maksimum 23-26 °C'de inkübasyon uygulanmıştır. Bunun sonucunda çoğaldıkları renk değişimi ile anlaşılan bakteriler buldukları besiyerlerinden belirli bir miktarı alınarak yeni hazırlanan besiyerine aktararak alt kültürler ve şuşlar oluşturulmuştur. (200 mL 9K₃₃ ile 2 mL R₆₄) kodlu besiyerinin aşılması ile elde edilen besiyeri, deneylerde kullanılacak bakterilerin

geliştirileceği besiyeri türü olmuştur. Yapılan her deneyde 10 günlük yaşa sahip bakteriler bu karışımla oluşturulan R₇₆ besiyerlerinde geliştirilmiştir. Bu işlem steril koşullarda 28 kez kademeli şekilde gerçekleştirilmiştir ve 19. aşım sonunda (*r*) türünden elde edilen **r4A1FC2B3** şuşu biyoliç optimizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Bu bakteri şuşu, 19. aşım sonunda oksidasyon hızları açısından kıyaslama yapılarak en fazla oksidasyon hızına sahip olduğu ve bakteri sayımında en çok bakterinin bu türde (2×10^6 bakteri/mL) elde edildiği belirlenerek deneylerde kullanılmasına karar verilmiştir. Bu şuş, (10 mL Murgul maden suyu numunesi ile 100 mL 9K besiyeri) ile aşımaya başlanılan ve (2,5 mL R₆₄ besiyerinde geliştirilen bakteri ile 200 mL modifiye 9K₃₃) karışımında elde edilmiş şuşla sonuçlanan *Thiobacillus ferrooxidans*'dır. Bu bakteri şuşuna ait soy gelişimi EK 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1'de bu besiyerlerine ait kısaltmalar yer almaktadır. Yapılan izolasyon işlemi sırasında aşım ile elde edilen her yeni alt kültüre bir isim verilmek kaydıyla sınıflaması yapılmıştır. R₇₆ besiyeri deneylerde kullanılan bakterilerin geliştirilmesi için kullanılan besiyeri olup, tüm deneylerde aynı karışımlarla üretim yapılmıştır. Diğer besiyeri türleri sadece bakteri izolasyon deneylerinde kullanılıp, değişik oranlarda bakterilerle aşım yapılarak geliştirilmiştir. Elimine edilen bakterilerin geliştirildiği besiyerleri daha sonra kullanılmamıştır. Kullanılan bu besiyerleri R₇₆ indeksi ile verilen ve 200 mL modifiye 9K₃₃ ile 2 mL R₆₄ kodlu besiyerinin aşım ile elde edilen son besiyeri türü olup deneylerde kullanılacak bakterilerin geliştirileceği besiyeri türü olmuştur. Yapılan her deneyde 10 günlük yaşa sahip bakteriler bu karışımla oluşturulan R₇₆ besiyerlerinde geliştirilmiştir.

Bakterinin cevhere adaptasyonu işlemi ise, her 4-5 aşım sonunda modifiye 9K₃₃ ortamına katılan Fe₂SO₄.7H₂O yerine deneylerde kullanılacak cevher konularak modifiye 9K* olarak adlandırılan besiyeri kullanılarak denemeler yapılmıştır (Mason and Rice 2002, Lavalley *et al.* 2005, Akçıl ve Çiftçi 2003). Bu denemelerde renk değişimleri ve demir analizleri ile mikroskobik incelemeler sonucunda geliştikleri gözlenen bakterilerden tekrar örnekler alınarak aşım işlemine devam edilmiştir. Bu sayede bakterilerin cevhere adaptasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Bakterilerin izolasyonu sırasında kullanılan besiyerleri

İNDEKS	BESİYERİ TÜRÜ	İNDEKS	BESİYERİ TÜRÜ
A	(100 mL LOPOSO10+5 mL MURGUL)	R	(100 mL 9K+10 mL MURGUL)
A ₁	(100 mL LOPOSO10+10 mL A)	R ₁	(100 mL 9K+5 mL R)
A ₂	(100 mL LOPOSO10+10 mL A ₁)	R ₂	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL R ₁)
A ₃	(100 mL LOPOSO10+5 mL A ₂)	R ₃	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL R ₂)
B	(100 mL LOPOSO10+20 mL MURGUL)	R ₄	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₃)
B ₁	(100 mL LOPOSO10+10 mL B)	R ₅	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL R ₄)
B ₂	(100 mL LOPOSO10+10 mL B ₁)	R ₆	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL R ₄ +1 g cevher)
C	(100 mL LOPOSO10+50 mL MURGUL)	R ₇	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL R ₆ +1 g cevher)
D	(100 mL 9K+5 mL MURGUL)	R ₈	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL R ₇ +15 g cevher)
E	(100 mL 9K+20 mL MURGUL)	R ₉	(150 mL 9K ₃₃ *+1,5 mL R ₃₀)
F	(100 mL 9K+50 mL MURGUL)	R ₁₀	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₁₃)
F ₁	(100 mL 9K+5 mL F)	R ₁₁	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₁₀)
F ₂	(100 mL 9K+5 mL F ₁)	R ₁₂	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₁₁)
F ₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL F ₂)	R ₁₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL R ₅)
F ₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL F ₃)	R ₁₄	(100 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₂)
F ₅	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL F ₄)	R ₁₅	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL R ₁₄ +15 g cevher)
F ₆	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL F ₅)	R ₁₆	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL R ₁₀ +5 g cevher)
F ₇	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL F ₆ +1 g cevher)	R ₁₇	(100 mL 9K ₃₃ *+1 mL R ₁₁)
F ₈	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL F ₇ +1 g cevher)	R ₁₈	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₇)
F ₉	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL F ₈ +5 g cevher)	R ₁₉	(200 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₂)
F ₁₀	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL F ₉ +5 g cevher)	R ₂₀	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₂)
G	(100 mL LOPOSO10+5 mL YOMRA)	R ₂₁	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₈)
G ₁	(100 mL LOPOSO10+10 mL G)	R ₂₂	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₂₁)
G ₂	(100 mL LOPOSO10+10 mL G ₁)	R ₂₃	(150 mL 9*+10 mL R ₁₉ +15 g cevher)
H	(100 mL LOPOSO10+20 mL YOMRA)	R ₂₄	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₁₉)
H ₁	(100 mL LOPOSO10+10 mL H)	R ₂₅	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₂₄)
H ₂	(100 mL LOPOSO10+10 mL H ₁)	R ₂₆	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₂₃)
I	(100 mL LOPOSO10+50 mL YOMRA)	R ₂₇	(100 mL 9K ₃₃ +Pe)
J	(100 mL 9K+5 mL YOMRA)	R ₂₈	(150 mL 9K*+10 mL R ₂₇ +15 g cevher)
J ₁	(100 mL 9K+5 mL J)	R ₂₉	(150 mL 9K ₃₃ *+5 mL R ₂₈ +15 g cevher)
J ₂	(100 mL 9K+5 mL J ₁)	R ₃₀	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₂₀)
J ₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₂)	R ₃₄	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₃₁)
J ₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₃)	R ₃₅	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₃₄)
J ₅	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL J ₄)	R ₃₆	(50 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₂₆)
J ₆	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL J ₅)	R ₃₇	(150 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₃₆)
J ₇	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₆ +1 g cevher)	R ₃₈	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₂₅)
J ₈	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₇ +1 g cevher)	R ₃₉	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₃₈)
J ₉	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL J ₈ +5 g cevher)	R ₄₀	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₂₂)
J ₁₀	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL J ₉)	R ₄₁	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₄₀)
J ₁₁	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL J ₁₀ +10 g cevher)	R ₄₂	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₄₁)
J ₁₂	(150 mL 9K ₃₃ *+5 mL J ₁₁ +15 g cevher)	R ₄₃	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₃₅)
J ₁₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₆)	R ₄₄	(200 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₃₉)
J ₁₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL J ₁₃)	R ₄₅	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₃₇)
J ₁₅	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL J ₁₄)	R ₄₆	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₃)
J ₁₆	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL J ₁₅)	R ₄₇	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₄)
J ₁₇	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL J ₁₆)	R ₄₈	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₂)
K	(100 mL 9K+20 mL YOMRA)	R ₄₉	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₅)
K ₁	(100 mL 9K+5 mL K)	R ₅₀	(150 mL 9K ₃₃ +1,5 mL R ₄₄)
K ₂	(100 mL 9K+5 mL K ₁)	R ₅₃	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₇)
K ₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₂)	R ₅₄	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₈)
K ₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₃)	R ₅₅	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₆)
K ₅	(100 mL 9K+5 mL K ₂)	R ₅₆	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₄₉)
K ₆	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₅)	R ₅₈	(250 mL 9K ₃₃ +2,5 mL R ₅₀)
K ₇	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL K ₄)	R ₅₉	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₅₃)
K ₈	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL K ₆)	R ₆₀	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₅₄)
K ₉	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL K ₇)	R ₆₁	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₅₅)
K ₁₀	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL K ₈)	R ₆₂	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL R ₅₆)
K ₁₁	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₉ +1 g cevher)	R ₆₃	(200 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₅₇)
K ₁₂	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₁₀)	R ₆₄	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₅₉)
K ₁₃	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₁₁ +1 g cevher)	R ₆₅	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₅₀)
K ₁₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₁₃ +5 g cevher)	R ₆₆	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₆₁)
K ₁₅	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL K ₁₄ +5 g cevher)	R ₆₇	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₆₂)
L	(100 mL 9K+50 mL YOMRA)	R ₆₉	(150 mL 9K ₃₃ +2 mL R ₅₈)

Çizelge 4.1. Bakterilerin izolasyonu sırasında kullanılan besiyerleri (devam)

İNDEKS	BESİYERİ TÜRÜ	İNDEKS	BESİYERİ TÜRÜ
L ₁	(100 mL 9K+5 mL L)	R ₇₀	(200 mL 9K ₃₃ + 2,5 mL R ₆₄)
L ₂	(100 mL 9K+5 mL L _i)	R ₇₁	(200 mL 9K ₃₃ + 2,5 mL R ₆₅)
M	(100 mL LOPOSO10+10 mL MURGUL)	R ₇₂	(200 mL 9K ₃₃ + 2,5 mL R ₆₆)
N	(100 mL LOPOSO10+10 mL YOMRA)	R ₇₃	(200 mL 9K ₃₃ + 2,5 mL R ₆₅)
N ₁	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL N)	R ₇₄	(200 mL 9K ₃₃ + 1 mL R ₆₃ + 1 mL R ₆₉)
P	(100 mL 9K+10 mL YOMRA)	R ₇₅	(250 mL 9K ₃₃ + 2,5 mL R ₆₄)
P ₁	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL P)	R ₇₆	(200 mL 9K ₃₃ + 2 mL R ₆₄)
P ₂	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL P _i)	S	(100 mL 9K ₃₃ +20 mL MURGUL)
P ₃	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL P ₂)	S ₁	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL S)
P ₄	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL P ₃)	S ₂	(100 mL 9K ₃₃ +3 mL S _i)
P ₅	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL P ₄)	S ₃	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL S ₂)
P ₆	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL P ₅)	S ₄	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL S ₃ +1 g cevher)
P ₇	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL P ₆)	S ₅	(100 mL 9K ₃₃ +5 mL S ₄ +1 g cevher)
P ₈	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL P ₇)	S ₆	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL S ₅ +5 g cevher)
P ₉	(100 mL 9K ₃₃ +1 mL P ₈)	S ₇	(100 mL 9K ₃₃ *+5 mL S ₆ +5 g cevher)

Bakteri kültürleri gelişme ortamları: *Thiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler, farklı besiyerlerinde çoğalmaları için yaklaşık 3 ile 25 gün arasında 100-150 rpm ve oda sıcaklığına ayarlanmış karıştırılmalı inkübatörde bekletilmiştir. Kullanılan besiyerleri Silverman and Lundgren (1959)'in 9K ortamı ile LOPOSO10 (Pekdemir *et.al.* 2003) türü olup her izolasyon deneyi için bu iki besiyerinden ayrı ayrı hazırlanan ortamlar kullanılmıştır. LOPOSO 10 besiyeri ile yapılan kültürlemelerde istenilen sonuçlar alınamamış, bakteri gelişimi ya hiç olmamış ya da çok yavaş olmuştur. Bu nedenle üçüncü aşılama sonunda LOPOSO 10 besiyeri ile çalışılmaktan vazgeçilmiş, izolasyon işlemlerine 9K besiyerleri ile devam edilmesine karar verilmiş fakat bu besiyeri yerine daha hızlı oksidasyon elde edilen “modifiye edilmiş 9K₃₃” besiyeri kullanılmıştır. İnkübatörde yaklaşık 20 gün bekletilen bakteriler, besiyerlerinin demir oksidasyonu neticesinde, renginin şeffaftan koyu turuncu-kırmızımsı bir renge dönüşmesi ve mikroskopik incelemeler sonucunda çoğaldıkları anlaşılmış ve belirli bir miktarı alınarak yeni hazırlanan besiyerine aktarılacak alt kültürler ve şuşlar oluşturulmuştur. Bu işlem steril koşullarda 4-5 kez kademeli şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bakterilerin cevhere adaptasyon işleminde de FeSO₄.7H₂O'sız veya azaltılmış 9K₃₃* ve 9K* kullanılmıştır. Çizelge 4.2'de kullanılan besiyerlerinin özellikleri verilmiştir. Hazırlanan bu besiyerlerinde Murgul ve Yomra maden atıksularından alınan su numuneleri ile bakteri üretimi denenmiştir. Yomra atıksularında bakteri üretimi başırlanamamış, Murgul atıksularından alınan numunelerle yapılan işlemlerde ise bakteri üretimi başırlanmış ve izolasyon işlemlerinde bu atıksu numunesi kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Bakteri üretimi için kullanılan besiyeri türleri

BESİNLER	BESİYERİ (g)				
	LOPOSO 10	9K	MODİFİYE 9K ₃₃	MODİFİYE 9K ₃₃ *	MODİFİYE 9K*
NH ₄ Cl (g)	0,354	0	0	0	0
KH ₂ PO ₄ (g)	0,01	0	0,1	0,1	0,1
KCl (g)	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1
NaCl (g)	0,0123	0	0	0	0
MgCl ₂ .6H ₂ O (g)	0,085	0	0	0	0
CaCl ₂ .2H ₂ O (g)	0,08	0	0	0	0
FeSO ₄ .7H ₂ O (g)	3,0	14,7	33,0	15,0~33,0	0
(NH ₄) ₂ SO ₄ (g)	0	3,0	3,0	3,0	3,0
K ₂ HPO ₄ (g)	0	0,5	0	0	0
MgSO ₄ .7H ₂ O (g)	0	0,5	0,5	0,5	0,5
Ca(NO ₃) ₂ (g)	0	0,01	0,01	0,01	0,01
Cevher (g)	0	0	0	1-5	1-5
pH	2,0-2,3	2,0-2,3	2,0-2,3	2,0-2,3	2,0-2,3
safsu	1000 mL	1000 mL	1000 mL	1000 mL	1000 mL

Bakteri örneklerinin katı vasat üzerinde izolasyonu: Katı vasatta yapılan izolasyon işlemleri Manning (1975)'e göre yapılmıştır. Aşılama ve izolasyon deneylerinde mikroskopik incelemeler sonunda devam etmekte olan 7. ve 11. aşılama sonrası birkaç kez tekrarlanan denemeler ile agarlı katı vasat üzerine ekim yapılarak kültürlerin saflaştırma çalışmaları tamamlanarak elde edilen şuşlar daha sonra kullanılmak üzere soğutucuda saklanmıştır. Daha sonra bu katı vasatlardan tekrar örnekler alınarak hazırlanan modifiye 9K₃₃ besiyerlerinde saf kültürlerin aşılama yapılarak saf bakteri kültürleri çoğaltılıp deneylerde kullanılacak hale getirilmiştir.

Bakteri sayımı: Yapılan izolasyon işlemleri sonucunda elde edilen türlerin mikroskopik incelemeleri yapılmış ve "Cell Counts by Hemocytometer" yöntemi (1/400 mm²-1/25 mm²) ile yapılan sayım sonucunda 2,08x10⁶ adet/mL bakteri olduğu saptanmıştır.

EK 1.1'de gelişimleri verilen bakteri türleri gelişim ve oksidasyon hızlarına göre belirli aşılama sonrasında yapılan mikroskopik incelemelerle ya elimine edilmiş ya da bir sonraki aşılama kullanılmıştır. (*r*) türü bakterilerden (*r4AIFC2B3*) şuşları ile 24. aşı

sonunda oksidasyon hızları açısından kıyaslama yapılarak (*r4A1FC2B3*) şuşunun en fazla oksidasyon hızına sahip olduğu ve bakteri sayımında en çok bakterinin bu türde elde edildiği belirlenerek deneylerde kullanılmasına karar verilmiştir. (*r4A1FC2B3*) şuşu, (10 ml Murgul maden suyu numunesi ile 100 ml 9K besiyeri) ile aşılama başlanılan ve (2,5 ml R₆₄ besiyerinde geliştirilen bakteri ile 200 ml modifiye 9K₃₃) karışımında elde edilmiş şuşla sonuçlanan geçmişe sahip *Thiobacillus ferrooxidans*'dır. Bu bakteri şuşunun aşılama işlemi devam etmekte olup, aynı zamanda katı vasatta koloni oluşturularak soğutucuda da saklanmıştır. Elde edilen kültürlerden izole edilmiş kültürler elde etmek için, (ISP) agarda petrilere ekim yapılmıştır. Petri kutuları etüvde kuluçkaya yatırılarak koloni oluşumu gözlemlendikten sonra daha sonra kullanılmak üzere soğutucuda depolanmıştır. Deneylerde kullanılan bakteriler, yukarıda bahsedilen işlemler sonucunda elde edilen *r4A1FC2B3* şuşu her deneyden 10 gün önce yeni aşılması yapılarak kullanılmış, soğutucuda depolanan katı vasattaki kolonilerden yararlanılmamıştır. Bunun nedeni ise, her deney için kullanılacak bakterilerin genç ve 10 günlük yaşa sahip olmaları ve bu sayede daha aktif olacaklarıdır.

Optimizasyon deneyleri öncesinde bakteri gelişimini izlemek için yapılan Fe(II) ve Fe(III) analizleri aşağıdaki Çizelge 4.3'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda bakteri aşılama sırasında kullanılan 9K besiyerine konan 33 g FeSO₄·7H₂O içerisinde bulunan demirin toplam miktarı; 6607,99 mg/L olup bu miktarın bakteriler tarafından %98,1 ve %98,8 lik kısmının toplam demir olarak 192 h sonunda çözeltiliye geçtiği bulunmuştur. Sadowski (2003)'ye göre, Solüsyondaki Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimi bir bakteriyel aktiviteyi göstermektedir. Buna göre, çözeltilinin başlangıçta beyaz olan renginin 96. saat sonunda açık sarıya, 168. saatte koyu sarıya ve 192. saatte de koyu kırmızıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu renk değişiminin bakteriyel aktiviteden kaynaklandığı mikroskopik incelemelerle de ortaya konmuştur. Zira Fe(II) konsantrasyonunun azalarak Fe(III) konsantrasyonunun arttığı durumlarda bakteri aktivitesi de en yüksek seviyelere çıkmaktadır. 10 günden sonra gerek bakteri aktivitesinin azalması, gerekse de jarosit oluşumunun gözlenmesi nedeniyle, biyoliç deneylerinde kullanılacak bakteri yaşının maksimum 10 günlük olması gerektiği bu analizler neticesinde anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Deneyleerde kullanılan (*r4AIFC2B3*) bakteri şuşunun demir oksidasyon analizleri

Bakteri	Süre (h)	Fe(II) mg/L	Fe(III) mg/L	Toplam Fe
<i>r4AIFC2B3-1</i>	48	53,68	1045,32	1099,00
	96	137,13	1460,77	1597,90
	168	135,03	4529,74	4664,77
	192	29,09	6452,87	6481,96
<i>r4AIFC2B3-2</i>	48	53,69	904,61	958,30
	96	137,13	1427,27	1564,40
	168	135,03	4502,94	4637,97
	192	25,49	6506,48	6531,97

Solüsyondaki bakterilerin sayısı, deneylerin ilk 80-96 saatleri arasında kararlı bir şekilde artmaktadır. Bakterilerin olması özellikle pirit çözünüm hızını arttırmaktadır. Bakterilerle piritin çözünüm hızı aynı solüsyon şartlarında kimyasal çözünümle başarılandan fazla artırılabilir (Fowler *et al.* 1999). Bakteri, demir çökeliimini önemli ölçüde azaltarak bazı asitleri üretebilir ve çok iyi gelişirse, özellikle bakır kazanımı artar bu, demir çökeliim yüzdesi gibi diğer faktörlerle saptanabilir (Qiu *et al.* 2006). *T. ferrooxidans*, aynı solüsyon şartlarında bakterisiz başarılandan çok daha fazla pirit liç hızını arttırır.

4.2. Biyoliç Optimizasyon Deneyleri

Biyoliç işleminde sırasında çözeltilerde bulunan Fe, Fe(II) ve Fe(III) olarak, bakır ve çinko ise, iyon konsantrasyonları birlikte analiz edilerek toplam değerler (Cu+Zn) şeklinde verilmiştir. Burada bakır ve çinko konsantrasyonlarının birlikte verilerek, ayrı ayrı yapılmamasının sebebi; çalışmada asıl amacın metal ekstraksiyonları olması ve demirin çözümlenmesi ile bakır ve çinkonun Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları şeklinde çözeltiliye geçeceği gerçeğidir. Kimyasal olarak, katı kısımda ise Pb, Au ve Ag kalacaktır. Bakteriyel oksidasyon işleminde öncelikle demir oksidasyonunun gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Demirin çözünümü sağlanıp cevherdeki Fe, Fe(III) şeklinde çözeltiliye alındığı zaman, demir ile bileşik halindeki pirit ve kalkopirit mineralleri de çözünerek çözeltiliye geçecektir. Bakteriyel oksidasyonda sülfürlü bileşikler de bakteriler tarafından sülfata

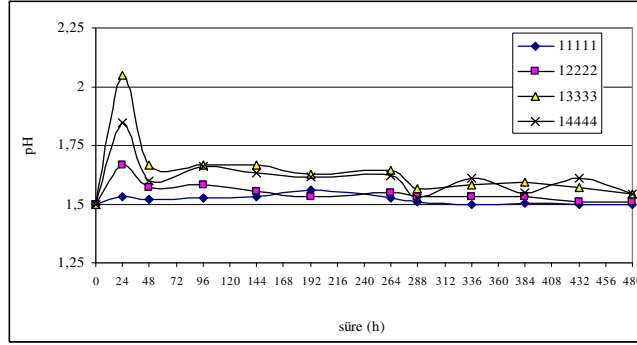
oksitlenerek bir kısmı çözeltilmeye geçmekte, bir kısmı da PbSO₄ şeklinde katı kısımda kalmaktadır.

4.2.1. Biyoliç optimizasyon deneyleri sıcaklık ve pH değişimleri

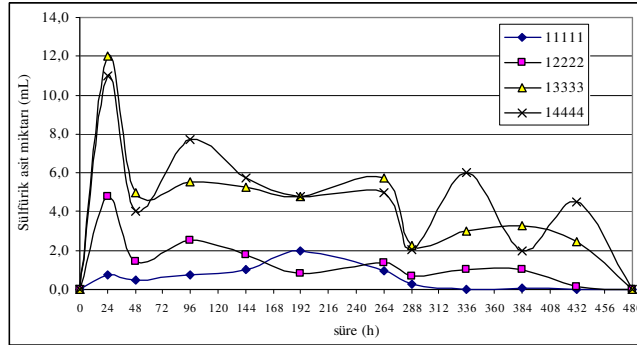
Biyoliç deneylerinde biyooksidasyon devreleri her bir bakteri grubu için belirli olan sıcaklık aralığında olmak koşuluyla, bakteri için uygun olan en yüksek sıcaklık değerinde çalıştırılırlar. Bosecker (1997), *T. ferrooxidans*'la Fe(II) ve sülfür oksidasyonu için optimum sıcaklık 28–30°C arasında olduğunu bildirmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda metal ekstraksiyonunda bir azalma oluşacaktır, fakat 4 °C'de dahi bakır, kobalt, nikel ve çinko çözünümü gözlenmiştir.

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde ortalama sıcaklık 24-25°C arasında gerçekleşmiştir. Deneylerin bu sıcaklıklarda yapılmasının temel nedeni, bakterilerin izolasyon işlemleri sırasında bu sıcaklık aralığına ve daha düşük değerlere adapte edilmiş olmasındandır. Daha yüksek sıcaklıklarda metal ekstraksiyonunda artışların olmasına rağmen, bu artışların bakterinin geliştirildiği sıcaklıkla ilgili olması nedeniyle daha yüksek tutulmamıştır. pH değerleri ise optimum şartların belirlenmesi amacıyla bakteriyel oksidasyon için gereken sınırlar dâhilinde tutulmak şartıyla (1,5), (2,00), (2,25) ve (2,50) olmak üzere 4 ayrı değerde çalışılmıştır. Deneylerde 24, 48, 96, 264, 288, 384, 432 ve 480. saatlerde rutin olarak sıcaklık ve pH ölçümleri yapılmıştır. Her ölçüm sonucunda pH artışları %10'luk H₂SO₄ ile bir düşüş söz konusu ise NaOH ile ayarlanmıştır. Sıcaklıklar genellikle 23-26°C aralığında kalmış, bu değerlerin altında veya üstünde ölçülen değerler genellikle laboratuvar şartlarından kaynaklanmıştır. pH değerleri, genel olarak ilk 24 saatte hızlı bir şekilde artmış fakat sülfürik asitle yapılan ayarlamalarla başlangıç değerlerine indirilmiştir. pH değerindeki bu artış 300. saatlere kadar sabit kalmakta fakat bu saatlerden sonra başlangıç değerinin altına düşmektedir. Bu pH değişimleri 1,50 ila 2,00 değerlerinde fazla olmamış, bunun aksine artış ve azalışlar daha çok 2,25 ve 2,50 değerlerinde görülmüştür. Bunun başlıca sebebi, biyoliç işlemi için kullanılan *r4AIFC2B3* bakterisinin izolasyon ve gelişimleri sırasında 2,0'luk pH değerine adapte edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Bakterinin adaptasyon

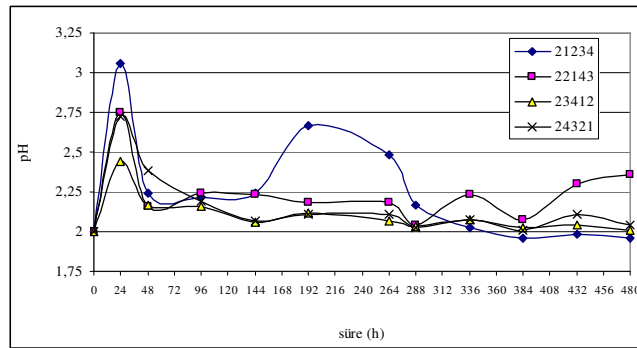
devresi 2,00 ve altı değerlerde daha kısa olmakta, 2,00'ın üzeri değerlerde ise bu adaptasyon süresi uzamaktadır. Yapılan deneylere ait pH değişimleri ve asit tüketimleri aşağıdaki Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



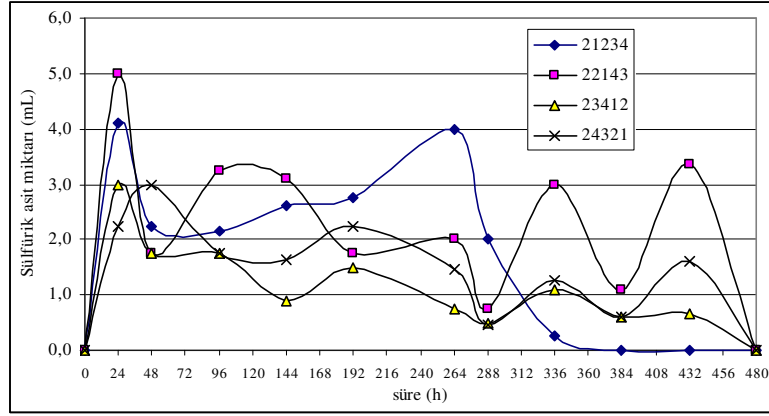
Şekil 4.1. Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=1,50)



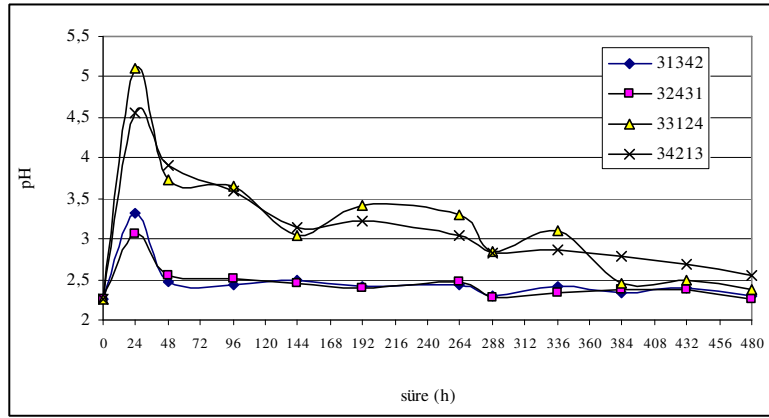
Şekil 4.2. Ortalama H₂SO₄ tüketiminin zamanla değişimi (pH=1,50)



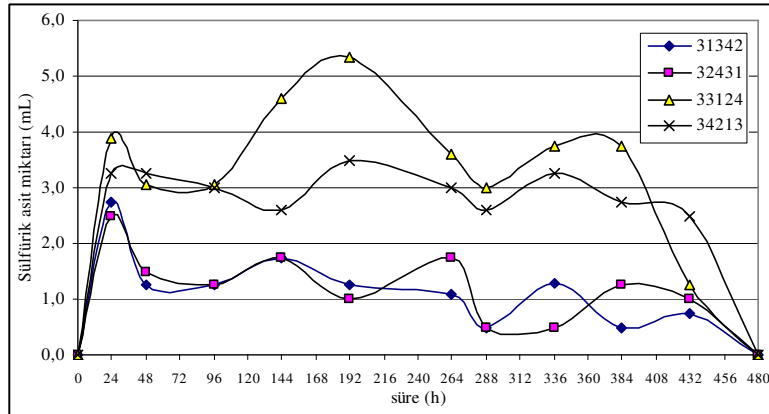
Şekil 4.3. Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=2,00)



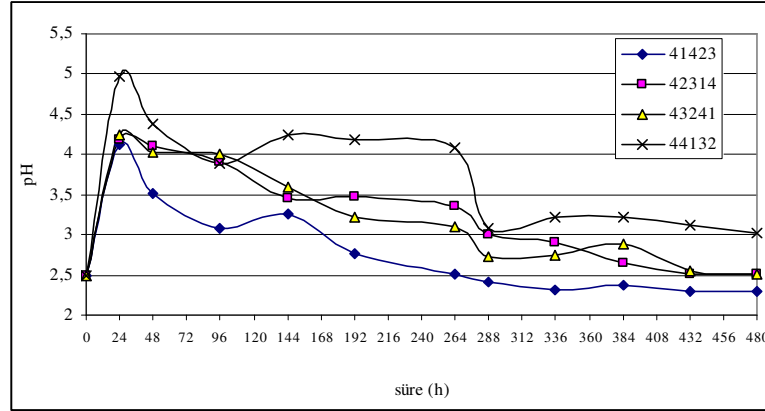
Şekil 4.4. Ortalama H_2SO_4 tüketiminin zamanla değişimi (pH=2,00)



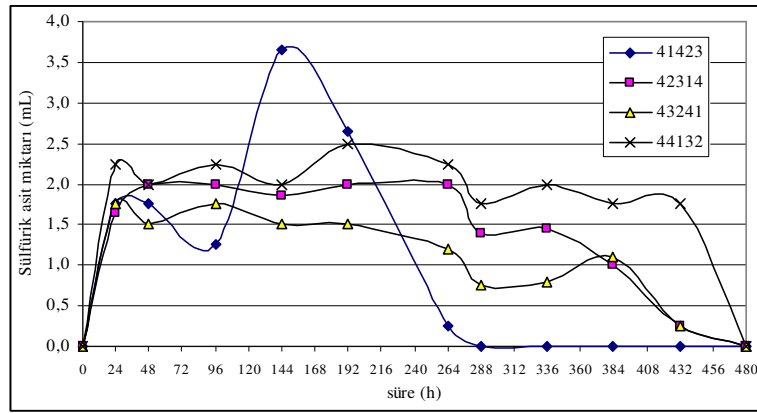
Şekil 4.5. Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi (pH=2,25)



Şekil 4.6. Ortalama H_2SO_4 tüketiminin zamanla değişimi (pH=2,25)



Şekil 4.7. Ortalama pH değerlerinin zamanla değişimi

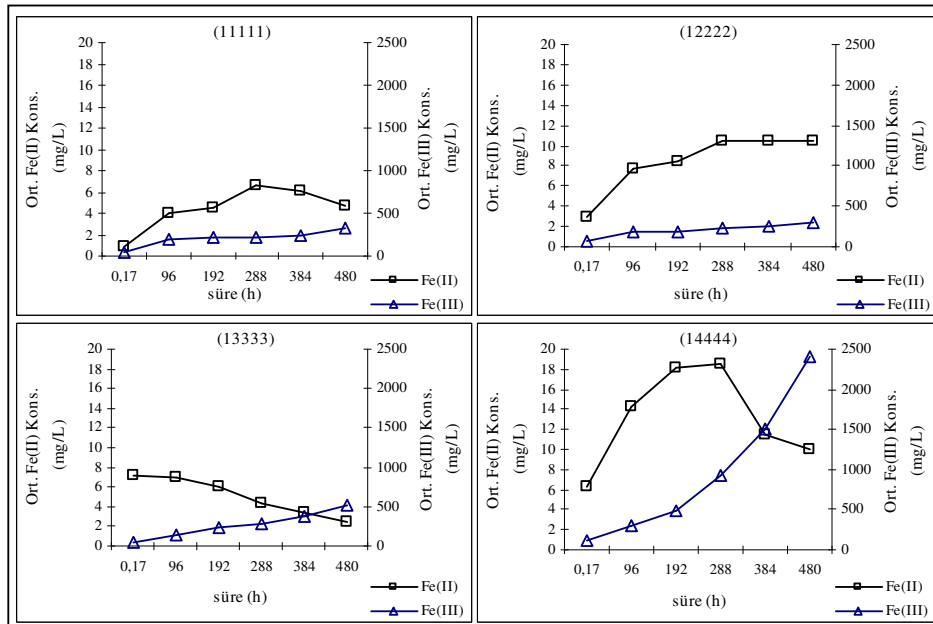


Şekil 4.8. Ortalama H₂SO₄ tüketiminin zamanla değişimi

pH=1,50 ile yapılan deneylerde pH ortalaması 1,58, sıcaklık ortalaması 24,1 °C ve ortalama H₂SO₄ tüketimi 2,58 mL olmuştur. pH=2,00 ile yapılan deneylerde pH ortalaması 2,18, sıcaklık ortalaması 24,4 °C ve ortalama H₂SO₄ tüketimi 1,54 mL olmuş ve sadece (21234) numaralı deneyde 0,3 mL NaOH kullanılmıştır. pH=2,25 ile yapılan deneylerde pH ortalaması 2,79, sıcaklık ortalaması 24,5 °C ve ortalama H₂SO₄ tüketimi 1,88 mL olmuştur. pH=2,50 ile yapılan deneylerde pH ortalaması 3,21, sıcaklık ortalaması 24,8 °C ve ortalama H₂SO₄ tüketimi 1,24 mL olmuş ayrıca ortalama 0,3 mL NaOH kullanılmıştır.

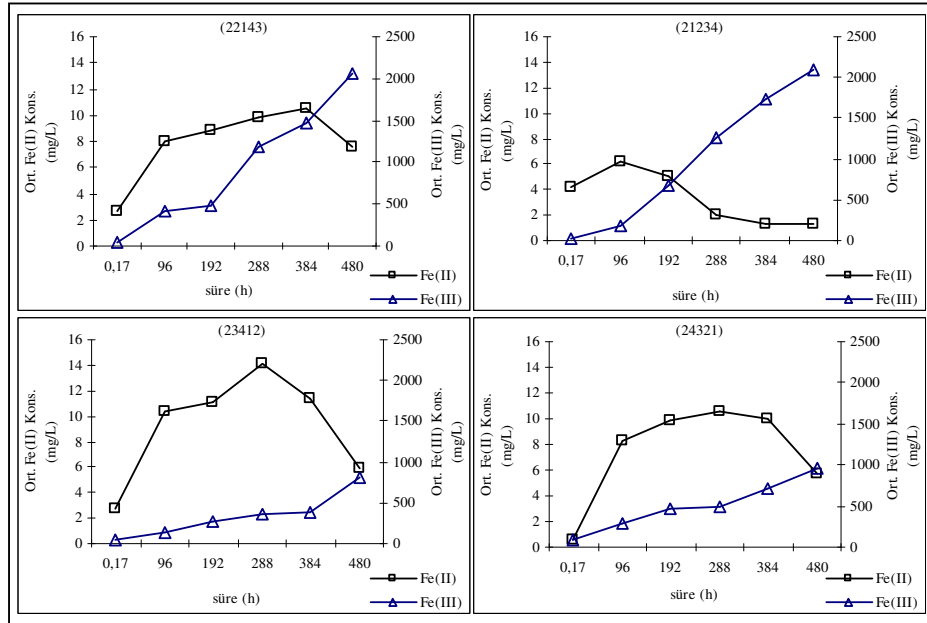
4.2.2. Biyoliç optimizasyon deneylerinde elde edilen Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonları

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde seçilen parametre ve seviyeleri her deney için sabit tutularak 480 h boyunca biyoliç işlemine tabi tutulmuştur. En iyi parametrelerin tespitinden önce, yapılan biyoliç deneylerinde elde edilen demir verimleri ile parametreler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler EK 2’de verilmiştir. Verilen değerler iki deney sonunda elde edilen Fe(II) ve Fe(III) ile toplam Fe konsantrasyonları ve bunların ortalamalarıdır. Bunun yanında cevherin içerdiği demir miktarının toplam çözeltiliye geçmesi gereken miktarları ayrı bir sütunda verilerek, toplam demir miktarının çözeltiliye geçmesi gereken miktarlarına oranları da toplam demir verimi olarak ayrı bir sütunda verilmiştir. Şekil 4.9’da verilen ilk 4 deneyde pH 1,50 değerinde sabit olup diğer parametreler değişkendir. Yapılan bu deneylerde en yüksek toplam demir verimi (14444) numaralı deneyde %5 (v/v) aşı hacminde, %10 (w/v) pülp yoğunluğunda, 200 rpm karıştırma hızında ve -270 mesh tane boyutunda ortalama %44 ile en küçük tane boyutunda fakat en büyük aşı hacmi, pülp yoğunluğu ve karıştırma hızlarında elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri (pH=1,50)

Şekil 4.10'da verilen 4 deneyde pH 2,00 değerinde sabit olup diğer parametreler değişkendir. Yapılan bu deneylerde en yüksek demir verimi %3 (v/v) aşı hacminde, %4 (w/v) pülp yoğunluğunda, 150 rpm karıştırma hızında ve -270 mesh tane boyutunda ortalama %97,3 olarak elde edilmiştir. Diğer 3 deneyde kullanılan parametrelerde elde edilen verimlerden %55,5 olan deneyde, %2 (v/v) aşı hacminde, %6 (w/v) pülp yoğunluğunda, 200 rpm karıştırma hızında ve -170+270 mesh tane boyutunda en yüksek 3. verim elde edilmiştir.

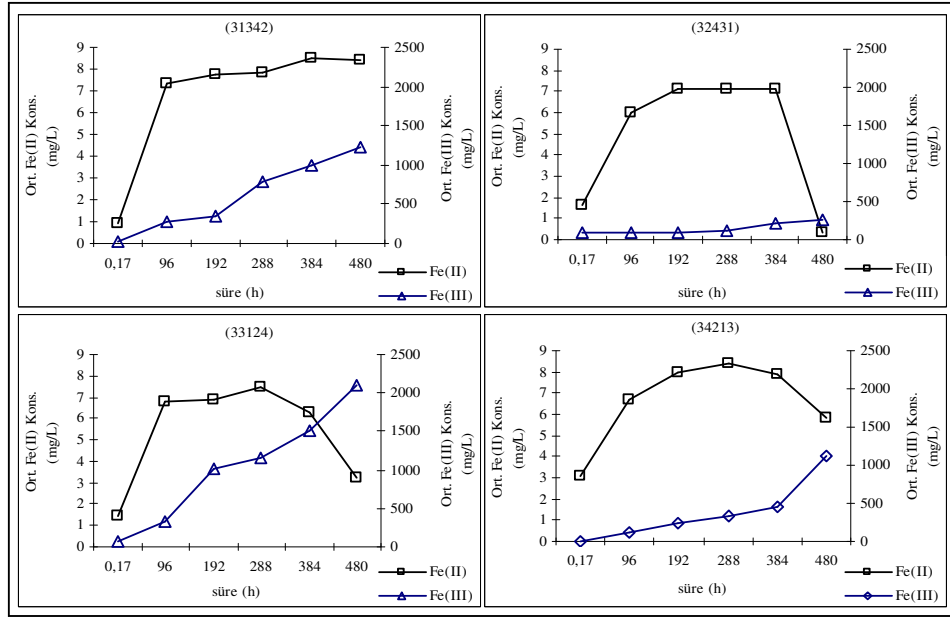


Şekil 4.10. Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri (pH=2,00)

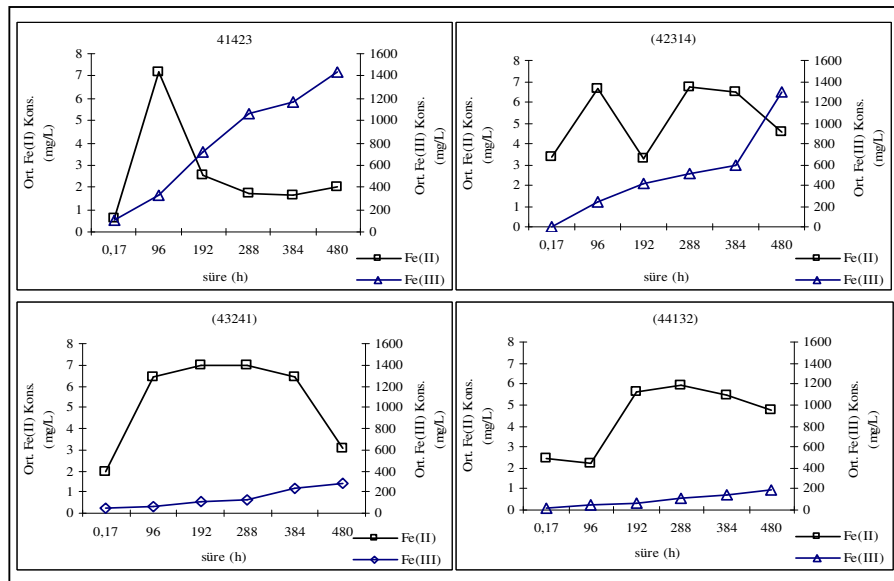
Şekil 4.11'de verilen 4 deneyde pH=2,25 değerinde sabit olup diğer parametreler değişkendir. Yapılan bu deneylerde en yüksek demir verimi ortalama %49'la %2 (v/v) aşı hacminde, %8 (w/v) pülp yoğunluğunda, 120 rpm karıştırma hızında ve -270 mesh tane boyutunda elde edilmiştir. Diğer deneyde ise, %4 (v/v) aşı hacminde, %4 (w/v) pülp yoğunluğunda, 200 rpm karıştırma hızında ve -120+170 mesh tane boyutunda demir verimi ortalama %43 olmuştur.

Şekil 4.12'de verilen deneylerde pH=2,50 ile sabit olup diğer parametreler değişkendir. pH=2,50 değerinde yapılan bu deneylerde en yüksek demir verimi %56,3 ile %5 (v/v)

aşı hacminde, %4 (w/v) pülöp yoğunluğunda, 120 rpm karıştırma hızında ve -170+270 mesh tane boyutunda elde edilmiş ve en yüksek ikinci verim olmuştur. Diğer deneylerde ise demir verimleri sırasıyla %39,9, %4,4 ve %2,9 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.11. Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri (pH=2,25)



Şekil 4.12. Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimleri (pH=2,50)

Sonuç olarak, demir oksidasyon hızı 1,75'e kadar pH artışıyla artar ve daha sonra düşüş trendine girer. Besiyerinde Fe(III)'ün olması, bakteriyel demir oksidasyon hızına negatif etki yapar, Fe(II)'nin olması ise karışık bir etkiye sahiptir. Oksidasyon hızı Fe(II) konsantrasyonundaki artışla artar, sonra azalır (Hansford and Vargas 2001). Yapılan optimizasyon deneylerinde genel olarak Fe(II) konsantrasyonlarında önce artış daha sonra bir azalış trendi göze çarpmaktadır. Bu da Fe(II) konsantrasyonlarının oksidasyonu ile Fe(III) konsantrasyonlarının artışı etkilemekte, bu da optimum pH değerlerinde daha yüksek oksidasyon hızlarına ulaşıldığını göstermektedir. En yüksek verimin elde edildiği (21234) numaralı deneyde pH=2,00 ile sabitlenmişken ortalama Fe(II) konsantrasyonu 96. saate kadar artmış, bu saatten sonra düşüşe başlamış, bunun yanında Fe(III) konsantrasyonu da 96. saate kadar %8 demir verimine ulaşırken bu saatten sonra hızlı bir artışla %97,3 demir verimine ulaşmıştır. Yine optimizasyon deneylerinde elde edilen en yüksek ikinci verim %56,3'le (41423) numaralı deneyde elde edilmiş ve burada da yine ortalama Fe(II) konsantrasyonu 96. saate kadar artmış, bu saatten sonra düşüşe başlamış, bunun yanında Fe(III) konsantrasyonu da 96. saate kadar %12,9 Fe verimine ulaşırken bu saatten sonra hızlı bir artışla %56,3 Fe verimine ulaşmıştır. Diğer deneylerde de benzer durumlar söz konusu olup, düşük verimler incelendiğinde (pH açısından), Ubaldini *et al.* (1997) tarafından da belirtildiği gibi, pH düşüşleri bakteriyel aktivite üreten asite ve demir çökelmesine atfedilebilir. Solüsyonda azalan iyon konsantrasyonları pH arttığında gözlenmektedir.

Biyoliç işlemleri, suda çözünmeyen metal sülfürleri biyokimyasal oksidasyon reaksiyonlarıyla, çözülebilir metal sülfürlere dönüştüren bakteri aktivitelerine bağlıdır. Burada özellikle asidofilik bakteriler için demir ve kükürt, gelişimlerini sağlayacak enerji kaynaklarıdır. Biyoliç işleminin gerçekleşmesi ve hızlanması için ortamda, güçlü bir oksitleyici reaktif özelliği olan Fe(III)'ün bulunması gerekir. Kısacası biyoliç, Fe(III) ve sülfürik asit konsantrasyonlarına bağlıdır. Burada Fe(III) ve H₂SO₄, sülfür bileşikleriyle Fe(II)'nin bakteriyel oksidasyonu ile üretilir. Bakteriyel liçte görülen dolaylı ve doğrudan mekanizma yalnızca fizikokimyasal prosesler vasıtasıyla metal hızını arttırabilir. Direk harekette doğrudan mineral oksitlenip metaller çözülür, dolaylı harekette ise, Fe(III) iyonu oksitleme ajanı olarak görev yapar ve bakteriler sadece

Fe(II)'den Fe(III)'ün rejenerasyonunda rol oynarlar. Ayrıca, Fe(II) iyon konsantrasyonlarının Fe(III) iyon konsantrasyonlarından yüksek olduğu durumlarda, *Thiobacillus ferrooxidans*'ın Fe(III) ile kimyasal oksidasyonu, sfalerit yüzeyinde oluşan poroz sülfür tabakası uzaklaştırılarak Zn liçi miktarı artırılmaktadır. Biyoliç işleminde bu bilgiler ışığında yapılan deneylerde şu sonuçlar elde edilmiştir;

4.2.3. Parametrelerin toplam demir verimlerine etkileri

Taguchi Yöntemi uygulanarak yapılan deneylerde belirlenen parametrelerin toplam demir verimlerine etkileri incelenmiştir. Deneyler sonunda hesaplanan toplam demir verimleri EK 2'deki çizelgelerde verilmiştir. Bu sonuçlara göre her bir parametrenin toplam demir ve Cu+Zn verimlerine etkileri teker teker incelenmiştir.

4.2.3.a. pH'nın toplam demir verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde 1,50, 2,00, 2,25 ve 2,50'lik pH oranları ile denemeler yapılmış, elde edilen sonuçlara göre genel olarak en düşük ortalama demir verimi pH=1,50 de elde edilmiştir. Bu pH değerinde 384. saate kadar sabit bir şekilde %12,3 e yükselen ortalama demir verimi bu saatten sonra artış eğilimine girmekte ve %17,9'a ulaşmaktadır. 2,25 ve 2,50'lik pH'larda demir veriminin davranışı birbirine çok yakın değerlerde çıkmakta ve yine pH=1,50 de olduğu gibi artış 384. saatten sonra hızlanarak sırasıyla %28,7 ve %25,84'lük verimlere ulaşmaktadır. 2,00'lik pH değerinde ise diğer pH'larda elde edilen demir verimlerinden çok daha yüksek verimler elde edilmiştir. Bu pH değerinde 192. saate kadar %13,8 olan toplam demir verimi bu saatten itibaren hızlı bir artışla 480. h sonunda %44,6'ya ulaşmıştır. Her dört pH değerinde de ilk 96 saatte demir verimlerindeki artışlar aynı olup, 96 saatten sonra artış hızlarında farklılıklar görülmektedir.

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde elde edilen maksimum demir verimleri incelendiğinde pH=1,50 de, en yüksek verim, aşı hacmi;%5 (v/v), pülp yoğunluğu;%10 (w/v), tane boyutu; -270 mesh ve karıştırma hızı;200 rpm şartlarında 480 h sonunda

elde edilmiştir. Bu da göstermiştir ki, en düşük pH değerinde maksimum demir verimi elde etmek için diğer parametrelerin de maksimum değerleri alınmalıdır. Buna karşın minimum demir verimleri 480 h sonunda, aşı hacmi;%3 (v/v), pülp yoğunluğu;%6 (w/v), tane boyutu; +120 mesh ve karıştırma hızı;120 rpm şartlarında elde edilmiştir. pH=2,00 için maksimum demir verimlerine bakıldığında ise, aşı hacmi;%3 (v/v), pülp yoğunluğu;%4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;150 rpm'de 480 h sonunda %97,3 olarak elde edilmiş olup, bu değer yapılan tüm optimizasyon deneylerinde elde edilen en yüksek verim olmuştur. Bu değerlere göre elde edilen maksimum verimde göze çarpan şey, karıştırma hızı hariç diğer üç parametrenin de minimum değerlerinde olduğudur. Minimum verimler açısından bakıldığında ise, aşı hacmi;%5 (v/v), pülp yoğunluğu;%10 (w/v), tane boyutu; +120 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm'de 480 h sonunda %11,6 olarak elde edilmiş olup, parametrelerin karıştırma hızı hariç, en büyük değerlerinde olduğu görülmektedir. pH=2,25 için maksimum demir verimi, aşı hacmi;%2 (v/v), pülp yoğunluğu;%8 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;120 rpm'de 480 h sonunda %49 olarak elde edilmiştir. Bu değerlere göre maksimum verimde göze çarpan şey, aşı hacmi ile tane boyutunun en küçük değerlerde elde edildiğidir. Diğer parametreler ise maksimuma yakın değerlerdir. Minimum verimler açısından bakıldığında ise, aşı hacmi; %5 (v/v), pülp yoğunluğu; %6 (w/v), tane boyutu; +120 mesh, karıştırma hızı; 150 rpm'de 480 h sonunda %5 olarak elde edilmiş olup, parametrelerin aşı hacmi ve tane boyutunun en büyük değerlerde olduğu göze çarpmaktadır. pH=2,50 için maksimum demir verimlerine bakıldığında ise, aşı hacmi; %5 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -170+270 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm'de 480 h sonunda %56,3 olarak elde edilmiştir. Bu değerlere göre elde edilen maksimum verimde göze çarpan şey, aşı hacminin en büyük, pülp yoğunluğu en küçük değerlerde olduğudur. Diğer parametreler ise maksimuma yakın değerlerdir. Minimum verimler açısından bakıldığında ise, aşı hacmi; %2 (v/v), pülp yoğunluğu; %10 (w/v), tane boyutu; -120+170 mesh, karıştırma hızı; 150 rpm'de 480 h sonunda %5 olarak elde edilmiştir. Parametrelerin pülp yoğunluğu en büyük, aşı hacmi en küçük değerlerde elde edilmiştir. Bu değerler pH=2,25 de elde edilen değerlerin tam zıt değerleri olarak göze çarpmaktadır.

Sonuç olarak, doğru pH değerinin ayarlanması *T. ferrooxidans*'ın gelişimi için gereklidir. Metallerin çözünebilmesi için, özellikle de demir oksidasyonunda maksimum 2,5'lik pH değerleri gerekmektedir. 2,0–2,5 arasındaki pH değerleri Fe(II) ve sülfürün bakteriyel oksidasyonu için optimum kabul edilmektedir. Biyooksidasyonda önemli tüm bakteriler asidofilik özelliktedir ve en uygun performanslarını pH 1,2–2,3 aralığında gösterirler. pH 2,5'dan daha büyük olursa çözülebilir demir hidrolize olmakta ve çökelmekte, jarosit oluşumu görülmektedir. Doğan (1974)'e göre pH=3,0'ün üzerine çıktığında Fe(III) iyonları Fe(OH)₃ olarak çökmeye başlamaktadır. *T. ferrooxidans* ile yapılan elektrokinetik etütlerde KNO₃, KCl, Fe(II), Fe(III), NH₄⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonlarının bulunduğu asit ortamda yüzeylerin hiçbir elektrik yüke sahip olmadığı izlenmiştir. Bakterilerin bu ortamda nötr kalışları yüzeylerinin koruyucu bir membranla kaplı olmalarından ileri gelmektedir. Diğer taraftan KNO₃ ve KCl, içeren alkali ortamda bakteri yüzeyleri (-) yüke sahip olmaktadır. Bu durum, koruyucu membranın yırtılmasıyla ve hücre yüzeylerinde ($R \rightarrow_{CO}^{NH}$) gruplarının meydana gelmesiyle izah edilmektedir. Farklı pH ve sıcaklıklarda Fe(II) oksidasyonunda yerli türler yüksek performans göstermelerine rağmen, hidrometalürjik proseslerde, karışık türlerden ve cevherlerden serbest kalmış bazı ağır metallerin olası toksisiteler bu bakterileri ve dolayısıyla da oksidasyonu etkileyebilir (Lavalle *et al.* 2005). Buna paralel olarak, besiyerinde Fe(III)'ün olması, bakteriyel demir oksidasyon hızına negatif etki yapabilir (Das *et al.* 1998), fakat liç hızını artıran bakterilerin miktarı, Fe(III) iyonlarının konsantrasyonuna bağlı değildir (Fowler *et al.* 1999). Demir ve Fe³⁺ iyonu oksidasyonu, hidrojen iyonları ve elektronlarının hareketini içerir. Bu yüzden pH, metabolizmada önemli bir etki gösterir. Birçok araştırmacı, engelleme ve çökelmeden sakınmak için optimum pH seviyesinin 1,7-2,0 olduğu görüşündedir (Nestor *et al.* 2001). Daha önce yapılmış çalışmalar göz önüne alındığında görülmektedir ki, pH yükseldikçe demir çökelim yüzdesi yükselmekte, pH 1,50'nin altına düştüğü zaman demir çökeli de düşük olmakta ve düşük bakteriyel aktivite görülmektedir (Qui *et al.* 2006). pH 1,75'e kadar arttıkça demir oksidasyon hızı artar ve daha sonra düşüş eğilimine girer (Das *et al.* 1998). Bakterilerin varlığındaki pirit çözünüm hızı, pH ve Fe³⁺ iyon konsantrasyonlarındaki artışla artmaktadır. Solüsyon pH'sı azaldıkça, bakteriler pirit çözünüm hızına daha fazla etki eder. Yüzeydeki pH, Fe²⁺ iyonları oksidasyonundaki

H⁺'nın bakteriyel tüketimiyle yükselir. Mineral yüzeyindeki pH'yı bakteriler artırır yani, tutunmuş bakteri liç hızını artırır (Fowler *et al.* 1999). pH 2,50'den yüksek olursa çözülebilir demir hidrolize olmakta ve çökelmektedir. Bu da bakterilerin enerji kaynağı olan Fe(II) ve sülfürlü minerallerin oksitleyicisi Fe(III) miktarının azalmasına sebep olmaktadır (Çelik 2005). Sonuç olarak pH ile demir verimleri incelendiğinde, en düşük pH'da en yüksek verim elde edebilmek için aşı hacminin, pülp yoğunluğunun ve tane boyutunun en küçük değerleri ile yüksek karıştırma hızlarında çalışılması gerekmektedir. Yine yüksek pH'larda yüksek verimler elde etmek için, yüksek aşı hacminde ve en küçük pülp yoğunluğu, tane boyutu ve karıştırma hızlarında çalışmak gerekmektedir.

4.2.3.b. Aşı hacminin (bakteri miktarının) demir verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde 10 ml (%2) (v/v), 15 ml (%3) (v/v), 20 ml (%4) (v/v) ve 25 ml (%5) (v/v)'lik aşı hacimleri ile denemeler yapılmıştır. %2 aşı hacminde yapılan deneylerde, 480 saat sonunda ortalama demir verimi %37,6, maksimum demir verimi %55,5 olurken, minimum verim %2,9 olmuştur. %3 aşı hacminde ise 480 saat sonunda ortalama demir verimi %31,7, maksimum demir verimi %97,3 olurken minimum demir verimi %2,1 olarak elde edilmiştir. %4 aşı hacminde elde edilen maksimum demir verimi; %43 ve minimum demir verimi %10,2 olurken, 480 saat sonunda elde edilen ortalama demir verimi %26,2 olarak gerçekleşmiştir. %5 aşı hacminde elde edilen maksimum demir verimi ise, %56,3, minimum demir verimi de %5 şeklinde gerçekleşmiştir. Bu aşı hacminde 480 saat sonunda elde edilen demir verimi ortalaması %29,8 olmuştur. Bu verimler incelendiğinde, maksimum demir veriminin elde edildiği %3'lük aşı hacmi hariç, diğer aşı hacimlerinde elde edilen maksimum verimler birbirine yakın olup %56-43 arasındadır. Demir verimleri 384. saate kadar aynı olmuş fakat 384. saatten sonra %3'lük aşı hacminde artış oranı diğerlerinden fazla olmuştur. Mikroorganizmalar yeni bir ortama geldiklerinde bir alışma devresi geçirdikten sonra faaliyete geçmektedirler. Bu süre kimyasal reaksiyon süresi içinde olmayıp alışma devresi olarak da düşünülebilir. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre bu süre 384. saate kadar farklılık göstermeksizin devam etmiş ve 384.

saat sonunda demir verimlerindeki artışta hızlanmayla sonuçlanmış ve aşı hacminin bu süreye fazla bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Biyoliç deneylerinde yüksek demir çökelim yüzdesi, bakterilerin yavaş gelişimi yüzündendir ve yüksek aşı miktarı, Fe(II) oksidasyon hızını artırır (Qiu *et al.* 2006). Bu, aşı miktarından ziyade bakteri yaşıyla yakından ilgilidir. Bakteri izolasyon deneylerinde yapılan gözlem ve analizler sonucunda, solüsyondaki Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonlarının değişimi bir bakteriyel aktiviteyi göstermiştir ve Fe(II) konsantrasyonunun minimuma, Fe(III) konsantrasyonunun maksimuma çıktığı andaki aktivite de maksimum olmaktadır. Bu maksimum değer yaklaşık 7-10 günlük bakteri yaşında tespit edilmiş olup, 10 günden sonra yeterli besin bulamayan bakterinin aktivitesi de azalmaya başlamaktadır.

Aşı miktarı arttığı zaman, demir çökelim yüzdesi de artar. Aynı zamanda Fe(II) içeriği yükseldiğinde demir çökelim yüzdesi de artar (Qiu *et al.* 2006). Sonuç olarak, diğer parametreler göz önüne alınmadığında, aşı miktarı tek başına pek anlamlı bir etki göstermemekle birlikte, en yüksek demir verimi (neredeyse %100'e yaklaşan bir değerle) %3'lük aşı hacminde elde edilmiştir. Ortalama demir verimlerine bakıldığında ise, genelde dört aşı hacmi oranı da birbirine yakın değerlerde çıkmaktadır.

4.2.3.c. Pülp yoğunluğunun demir verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde 20 g (%4) (w/v), 30 g (%6) (w/v), 40 g (%8) (w/v) ve 50 g (%10) (w/v)'lik pülp yoğunlukları ile denemeler yapılmıştır. %4'lük pülp yoğunluklarında 480 saat sonunda elde edilen ortalama demir verimi %51,8, maksimum demir verimi %97,3, %6'lık pülp yoğunluğunda ortalama demir verimi %26,8, maksimum demir verimi %55,5 olarak elde edilmiştir. %8'lik pülp yoğunluklarında ortalama demir verimi %19,4, maksimum demir verimi %49,0 ve %10'luk pülp yoğunluklarında ise ortalama demir verimi %22,7, maksimum demir verimi %44,0 bulunmuştur. Minimum demir verimlerinde ise %4'lük pülp yoğunluklarında %10,4, %6'lık pülp yoğunluğunda %5,0, %8'lik pülp

yoğunluklarında %4,4 ve %10'luk pülp yoğunluklarında ise %2,9 bulunmuştur. En yüksek demir verimleri bakımından %40'ın üzerinde üç deneyde verim elde edilen pülp yoğunluğu %4'dür. Daha sonra, diğer pülp yoğunluklarında birer tane %40'ın üzerinde verim elde edilmiştir. Kısaca belirtmek gerekirse, farklı pülp yoğunluklarında yapılan biyoliç deneylerinde ilk 96 saatte %10 civarında demir verimleri elde edilirken, 96. saatten itibaren sadece %4'lük pülp yoğunluğunda hızlı bir artış gözlenmiştir. Diğer pülp yoğunluğu oranlarında birbirine yakın değerlerde demir verim artışları gözlenmiştir.

Pülp yoğunluğu demir, bakır ve çinko ekstraksiyonlarını önemli derecede etkilemekte, pülp yoğunluğu artışıyla azalmaktadır ve bu muhtemelen, yüksek pülp yoğunluğundaki oksijenin daha düşük oluşu ve düşük pülp yoğunluklarına göre daha fazla zararlı iyonlar ihtiva edebileceğindedir. Bu şartlar, biyoliç deneylerinde bakteriyel gelişim açısından yararlı olmamaktadır (Qiu *et al.* 2006). Ayrıca yüksek pülp yoğunluklarında daha düşük verimlerin elde edilmesinin bir başka nedeni de, aynı solüsyon içerisinde daha fazla cevher miktarının olmasıyla, bu miktara bakterilerin adaptasyon sürelerinin uzamasıdır. Çünkü Nestor *et al.* (2001)'a göre, katı yüzdesi arttıkça oksidasyon hızında bir azalmayla oksidasyon derecesi düşüşü gözlenmektedir.

Pülp yoğunluğu özellikle karıştırmalı tank sistemlerinde, O₂'nin gaz fazından su fazına aktarım oranını etkilemektedir. Bunu engellemek için genellikle %20 veya daha düşük katı oranlarında çalışılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, demir ve arseniğin liç oranının, katı oranındaki artışla birlikte düştüğünü göstermektedir (Çelik 2005). Pülp yoğunluğu arttıkça, çözülmüş oksijen düşmektedir (Tipre and Dave 2004, Witne and Phillips 2001). Pülp yoğunluğu artışıyla yüzde metal kazanımı azalması görülür. Bu azalma oksijen reaksiyon hızındaki farklılıklar nedeniyle olmaktadır. Yüksek pülp yoğunluklarında bakteriyel büyüme hızı da azalmaktadır. Böyle olduğu zaman da daha düşük Fe(III)/Fe(II) oranı elde edilmektedir (Tipre and Dave 2004). Yapılan bir başka pirit biyoliç deneyinde %10'luk pülp içeriğinde, solüsyondaki hücre konsantrasyonu %20 pülp içerikli olandan daha büyük bulunmuş ve bu olayın hücre adsorpsiyonu ile mineral konsantrasyonu arasındaki ilişki yüzünden olabileceği rapor

edilmiştir. Bundan dolayı, hücre konsantrasyon sonuçları en yüksek pülp içeriğinde daha düşüktür (Ubaladini *et al.*2000). Yüksek pülp yoğunluklarında liç hızındaki gözlenen düşüş, yüksek cevher (katı) konsantrasyonlarındaki hücrelerin yıpranması sonucunda, makas gerilimine atfen, düşük redoks potansiyeliyle düşük metal çözünümü yüzündendir (Witne and Phillips 2001). Sonuç olarak, diğer parametreler göz önüne alınmadığında, düşük pülp yoğunluklarında yüksek demir verimleri elde edilmekte, pülp yoğunluğu arttıkça demir verimi düşmektedir. Diğer parametreler göz önüne alındığında ise, tane boyutunun en küçük boyut olması, karıştırma hızının 150 rpm üzeri olması, pH'nın 2,00 civarında olması gerekmektedir. Aşı hacmi oranı tek başına, pülp yoğunluğunda çok fazla etkili değildir.

4.2.3.d. Tane boyutunun demir verimlerine etkisi

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde kullanılan tane boyutu aralıkları; +120 mesh, -120+170 mesh, -170+270 mesh ve -270 mesh dir. Hemen hemen tüm deneylerde en yüksek demir verimleri -270 mesh tane boyutunda elde edilmiştir. Bu tane boyutunda elde edilen maksimum demir verimleri %97,3 ile %39,9 arasında olmuş ve ortalama demir verimi %57,6 olarak gerçekleşmiştir. -170+270 mesh tane boyutunda elde edilen verimler %56,3 ile %10,2 arasında ve ortalama demir verimi %35 olmuştur. -120+170 mesh boyutunda %43 ile %2,9 arasında ve ortalama %16,7 verim elde edilirken, en iri tane boyutu +120 mesh'de ise, %11,6 ile %4,4 arasında demir verimleri elde edilmiş ve ortalama verim %7,8 de kalmıştır. Bu sonuçlara göre, demir verimleri tane boyutu küçüldükçe artmakta, tane boyutu irileştikçe de düşmektedir. Tane boyutu ile demir verim artışı arasındaki ilişkiye bakıldığında, verim artışı 96. saate kadar aynı hızla artarken, bu saatten sonra verim artışı küçük tane boyutlarında, hızlanmakta fakat iri tane boyutlarında çok yavaş ve düşük olmaktadır. Bunun nedeni cevherde bulunan Fe, Cu ve Zn tane boyutu miktarlarının azalmasıyla daha fazla tane serbestleşmesi olması ve bakterilerin tutunması gereken yüzey alanı miktarının artmasıdır.

Tane boyutu küçüldükçe demir ve özellikle bakır kazanımı artar. Bu muhtemelen bakteriyel tutunma yüzeyinin düşük tane boyutunda arttığı içindir (Qiu *et al.* 2006).

Deneyler sırasında bakteri sayısında düşüş veya demir çözünüm hızında yavaşlamayla ilgili olarak cevher tanecikleri önemlidir. Fowler *et al.* (1999)'a göre eğer bir düşüş söz konusuysa bu, muhtemelen (pirit) taneciklerine tutunmadan dolaydır. Çelik (2005), genel olarak tane boyutu düştükçe oksidasyon hızının arttığını bildirmiştir. Liç hızı tanenin toplam yüzeyine bağlıdır. Parça boyutu azaldıkça daha yüksek metal ürünleri alınacak demektir. Yaklaşık 42 µm'lik tane boyutu optimum kabul edilebilir (Bosecker 1997). Sülfürlü bakır cevherlerinin çözünür hale gelmesi, bakterilerin mineral yüzeyleriyle teması sayesinde olmaktadır. Bakterilerin mineralin iç kısmına girebilmesi, ancak dış yüzeyinin çözünür hale gelmesiyle olur. Bakterilerin faaliyeti için geniş yüzey alanı önemli bir faktör olduğundan, liç çözeltilisinin birim hacmine isabet eden daha büyük mineral yüzey alanı metal ekstraksiyonu oranını artırmaktadır, yani tane boyu küçüldükçe yüzey artacağından, bakterilerin metal çözünürlüğü de artmaktadır. Birçok araştırmacı, piritin bakterilerle çözünürlüğü için optimum tane büyüklüğünü -370 mesh (0,068 mm) olarak saptamıştır (Doğan 1974).

4.2.3.e. Karıştırma hızının demir verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde kullanılan karıştırma hızı oranları 90, 120, 150 ve 200 rpm olarak alınmıştır. Karıştırma hızının tek başına biyoliç veriminde etkisi fazla olmamaktadır. 90 rpm hızda elde edilen toplam demir verimleri %10 ile %39,9 arasında, ortalama %20,5, 120 rpm hızda %56,3 ile %7,1 arasında ve ortalama olarak %31 demir verimi şeklinde gerçekleşmiştir. 150 rpm hızda %97,3 ile %2,9 arasında ortalama %28,9 ve 200 rpm hızda %55,5 ile %4,4 arasında ve ortalama %36,7'lik demir verimleri elde edilmiştir. 90 rpm hız hariç diğer 3 farklı karıştırma hızlarında birbirine çok yakın demir verimleri elde edilmiş ve verim artış hızları da birbirine çok yakın olmuştur.

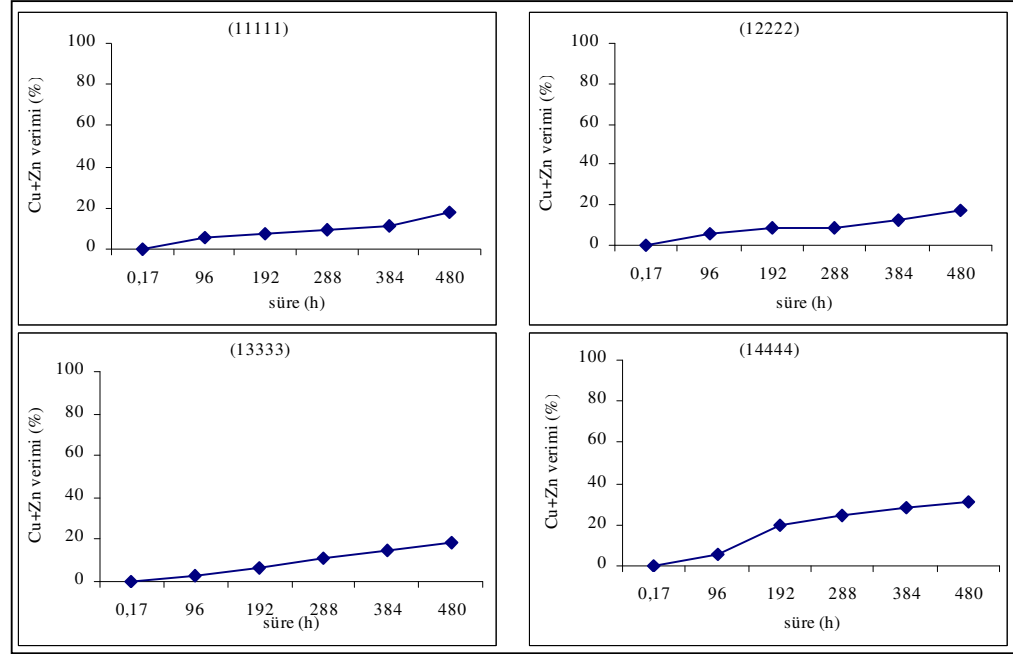
Ortalama maksimum demir verimleri açısından parametreler arasındaki ilişkilere bakılacak olursa, tane boyutu miktarı; pH, aşı hacmi, karıştırma hızı ile birbirine yakın eğriler vermekte, sadece pülp yoğunluğunda farklı davranmaktadır. Ubaldini *et al.* (1997) bir çalışmada genel bir görüş olarak karıştırma şartlarının, deneysel şartların

denendiği aralıkta manalı olmadığını ve bu durumda, oksijen kütle transfer katsayısının karıştırma şartlarıyla korele edilemediğini belirtmiştir.

4.2.4. Parametrelerin bakır+çinko verimleri ile ilişkisi

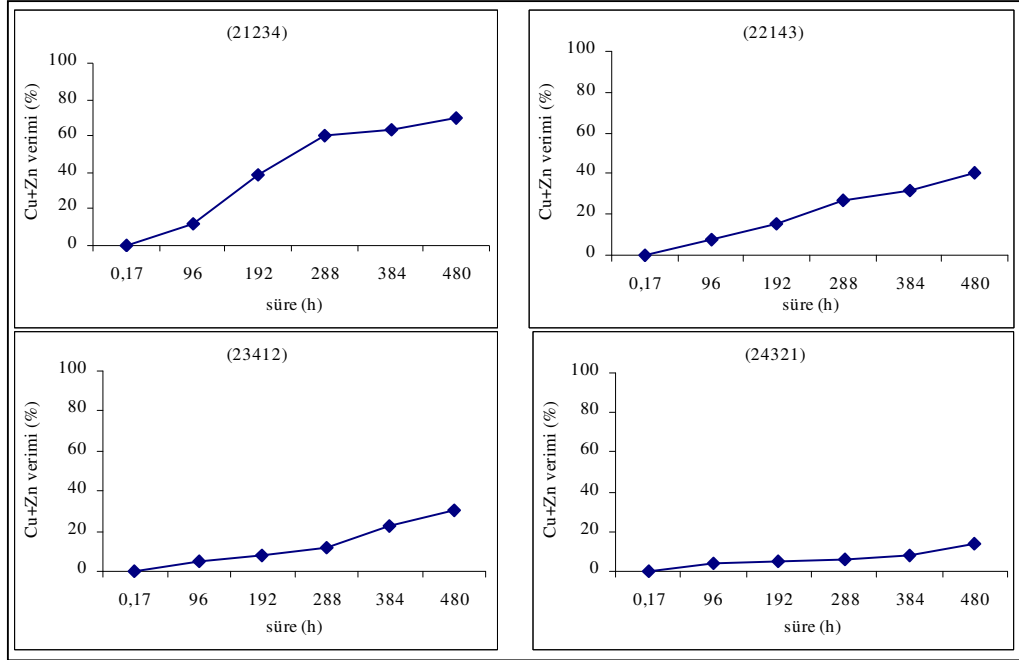
Biyoliç optimizasyon deneylerinde seçilen parametre ve seviyeleri her deney için sabit tutularak 480 h boyunca biyoliç işlemine tabi tutulmuştur. En iyi parametrelerin tespitinden önce, yapılan biyoliç deneylerinde elde edilen ortalama (Cu+Zn) verimleri ile parametreler arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler EK 2'de verilmiştir. Çizelgelerde verilen değerler iki deney sonunda elde edilen (Cu+Zn) konsantrasyonları ve bunların ortalamalarıdır. Bunun yanında cevherin içerdiği (Cu+Zn) miktarının toplam çözeltiliye geçmesi gereken miktarları ayrı bir sütunda verilerek, toplam (Cu+Zn) miktarının çözeltiliye geçmesi gereken miktarlarına oranları da (Cu+Zn) verimi olarak ayrı bir sütunda verilmiştir.

(11111) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 62,33 mg/L'ye, 480 saat sonunda 205,13 mg/L seviyesine ulaşmış, elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %17,7 seviyelerinde kalmıştır. (12222) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 160,52 mg/L'ye, 480 saat sonunda 454,53 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %17,6 seviyelerinde kalmıştır. (13333) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 99,35 mg/L'ye 480 saat sonunda 731,03 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %18,8 seviyelerinde kalmıştır. (14444) numaralı deneyde 96. saatte 314,44 mg/L'ye 480 saat sonunda 1685,28 mg/L seviyesine ulaşmıştır. 96. saatte elde edilen en yüksek Cu+Zn verimi bu deneyde elde edilmiştir. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %31,2 seviyelerinde kalmıştır (Şekil 4.13).



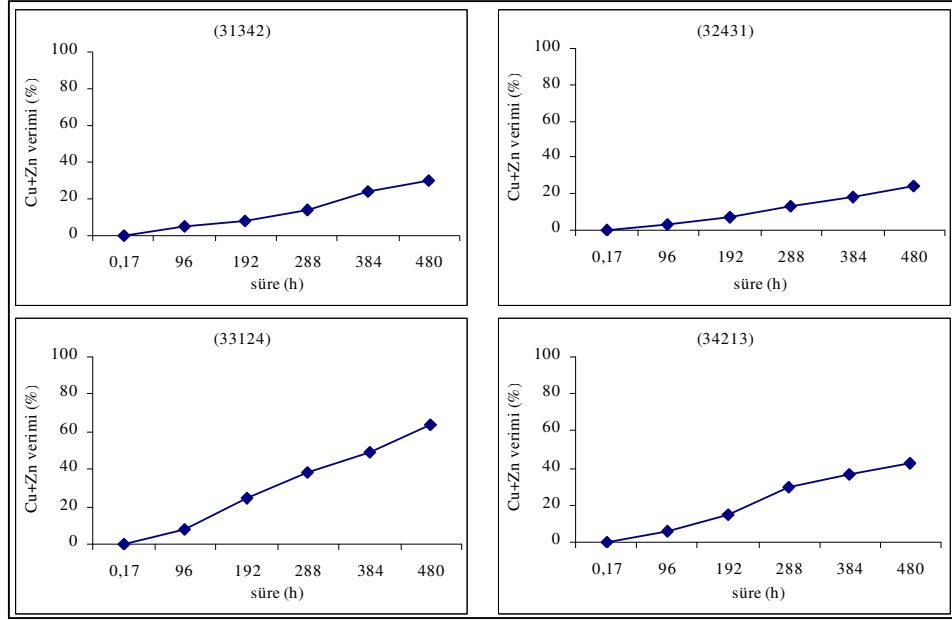
Şekil 4.13. Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=1,50’de elde edilen Cu+Zn verimleri

(21234) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 249,80 mg/L’ye 480 saat sonunda 1483,34 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %69,9 seviyelere ulaşmış ve optimizasyon deneylerinde elde edilen en yüksek verim olmuştur. (22143) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 231,28 mg/L’ye 480 saat sonunda 1154,93 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %40,5 seviyelerinde kalmıştır. (23412) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 178,68 mg/L’ye 480 saat sonunda 1074,81 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %30,6 seviyelerinde kalmıştır. (24321) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları sıfır olup 96. saatte 114,99 mg/L’ye 480 saat sonunda 404,42 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %13,7 seviyelerinde kalmıştır. Bu deney en düşük Cu+Zn verimin elde edildiği optimizasyon deneyidir (Şekil 4.14).



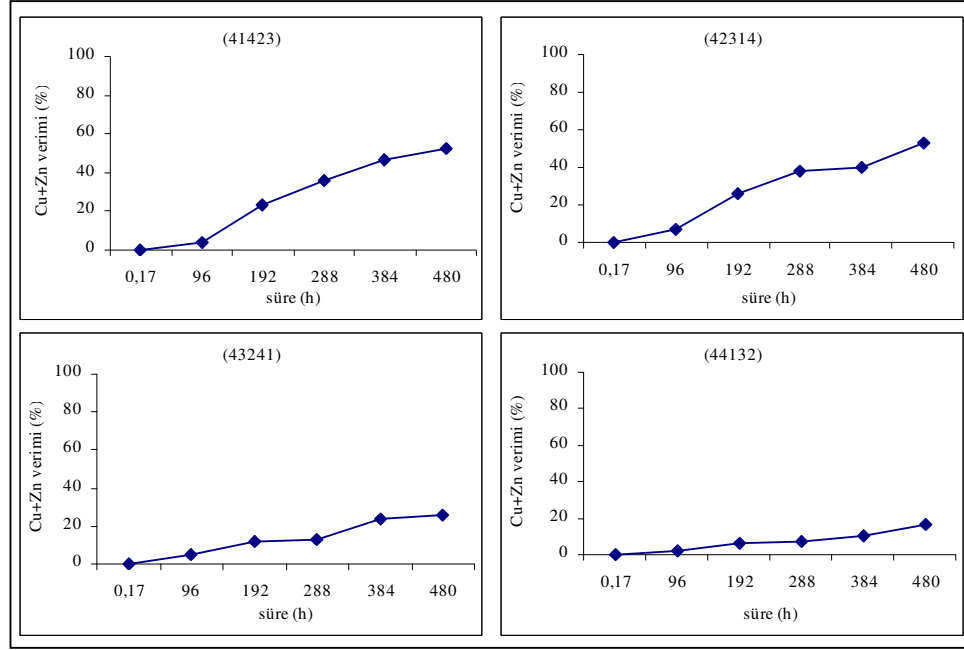
Şekil 4.14. Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,00'de elde edilen Cu+Zn verimleri

(31342) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 89,04 mg/L'ye 480 saat sonunda 527,34 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %30,2 seviyelerinde kalmıştır. (32431) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 53,19 mg/L'ye 480 saat sonunda 430,33 mg/L seviyesine ulaşmıştır. 96. saatte elde edilen 53,19 mg/L'lik Cu+Zn verimi deneyler içerisinde bu sürede elde edilen en düşük verimdir. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %30,2 seviyelerinde kalmıştır. (33124) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 309,15 mg/L'ye 480 saat sonunda 2694,84 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %64,2 seviyelerine ulaşmıştır. Bu Cu+Zn verimi, tüm optimizasyon deneyleri içinde elde edilen en yüksek ikinci verim olmuştur. (34213) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 264,99 mg/L'ye 480 saat sonunda 2058,62 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %42,9 seviyelerinde kalmıştır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,25’de elde edilen Cu+Zn verimleri

(41423) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 84,06 mg/L’ye 480 saat sonunda 1024,78 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %52,3 seviyelerinde kalmıştır. (42314) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 233,38 mg/L’ye 480 saat sonunda 1696,98 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %52,8 seviyelerinde kalmıştır. (43241) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 105,76 mg/L’ye 480 saat sonunda 598,84 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %25,6 seviyelerinde kalmıştır. (44132) numaralı deneyde (Cu+Zn) konsantrasyonları 96. saatte 101,43 mg/L’ye 480 saat sonunda 684,40 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Bu deneyde elde edilen (Cu+Zn) verimi, 480 h sonunda ortalama %16,0 seviyelerinde kalmıştır. Bu verim optimizasyon deneylerinde elde edilen en düşük ikinci Cu+Zn verimidir (Şekil 4.16). Yapılan tüm deneylerde 96. saate kadar (Cu+Zn) konsantrasyonları sıfır seviyelerinde kalmıştır.



Şekil 4.16. Biyoliç optimizasyon deneyinde pH=2,50’de elde edilen Cu+Zn verimleri

4.2.4.a. pH’nın bakır+çinko verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde elde edilen sonuçlara göre genel olarak en düşük Cu+Zn verimi pH=1,50 de elde edilmiştir. Sadece 2,00’lık pH değerinde diğerlerinden fazla verim elde edilmiştir. 2,25 ve 2,50’lik pH’larda Cu+Zn veriminin davranışı birbirine yakın değerlerdedir. 2,00’lık pH değerinde 96. saatten itibaren verim artış hızında yükselme olmakta ve 480. h sonunda ise 2,25 ve 2,50’lik değerlerle hemen hemen aynı oranlarda verimlere ulaşılarak ortalama %40 Cu+Zn verimi elde edilmiştir.

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde elde edilen maksimum Cu+Zn verimlerine bakıldığında pH=1,50’de (14444) numaralı deneyde, 480 h sonunda %31,2 elde edilmiştir. Buna karşın minimum Cu+Zn verimleri, (12222) numaralı deneyde, 480 h sonunda %17,6 elde edilmiştir. (11111) numaralı deneyde %17,7 ve (13333) numaralı deneyde %18,8 verim elde edilmiştir. pH=2,00 için maksimum Cu+Zn verimlerine bakıldığında ise (21234) numaralı deneyde, aşı hacmi; %3 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı; 150 rpm’de 480 h sonunda %69,9 olarak

elde edilmiş olup, bu değer yapılan tüm optimizasyon deneylerinde elde edilen en yüksek verim olmuştur. Bu değerlere göre elde edilen maksimum verimde göze çarpan şey, karıştırma hızı hariç diğer üç parametrenin de minimum değerlerinde olduğudur. Minimum verimler açısından bakıldığında ise (24321) numaralı deneyde, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %10 (w/v), tane boyutu; +120 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm'de 480 h sonunda %13,7 olarak elde edilmiştir. pH=2,25 için maksimum Cu+Zn verimlerine bakıldığında ise (33124) numaralı deneyde, aşı hacmi; %2 (v/v), pülp yoğunluğu; %8 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm'de 480 h sonunda %64,2 olarak elde edilmiştir. Minimum verimler açısından bakıldığında ise (32431) numaralı deneyde, aşı hacmi; %5 (v/v), pülp yoğunluğu; %6 (w/v), tane boyutu; +120 mesh, karıştırma hızı; 150 rpm'de 480 h sonunda %24,0 olarak elde edilmiştir. pH=2,50 için maksimum Cu+Zn verimlerine bakıldığında ise (42314) numaralı deneyde, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %6 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı; 90 rpm'de 480 h sonunda %52,8 olarak elde edilmiştir. Fakat (41423) numaralı deneyde de %52,3 Cu+Zn verimi elde edilmiş olup, aşı hacmi; %5 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -170+270 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm'de 480 h sonunda elde edilmiştir. Minimum verimler açısından bakıldığında ise (44132) numaralı deneyde, aşı hacmi; %2 (v/v), pülp yoğunluğu; %10 (w/v), tane boyutu; -120+170 mesh, karıştırma hızı; 150 rpm'de 480 h sonunda %16 olarak elde edilmiştir. 1,50'lik pH'da ortalama %21,3, 2,00'lik pH'da ortalama %38,7, 2,25'lik pH'da ortalama %40,3 ve 2,50'lik pH'da ortalama %36,7'lik Cu+Zn verimleri elde edilmiştir.

4.2.4.b. Aşı hacminin (bakteri miktarı) bakır+çinko verimlerine etkisi

Optimizasyon deneylerinde 10 ml (%2) (v/v), 15 ml (%3) (v/v), 20 ml (%4) (v/v) ve 25 ml (%5) (v/v)'lik aşı hacimleri ile denemeler yapılmıştır. %2'lik aşı hacminde yapılan deneylerde, maksimum Cu+Zn verimi %64,2, minimum verim %16,0 olmuştur. %3'lük aşı hacminde ise maksimum Cu+Zn verimi %69,9 olurken diğer deneylerde %42,9, %25,6 ve %17,6'lik Cu+Zn verimleri elde edilmiştir. %4'lük aşı hacminde elde edilen Cu+Zn verimleri; %52,8, %30,2, %18,8 ve %13,7 olmuştur. %5'lik aşı hacminde elde edilen Cu+Zn verimleri ise, %52,3, %31,2, %30,6

ve %24 şeklinde gerçekleşmiştir. Ortalama verimleri ise %2, %3, %4 ve %5 (w/v) pülp yoğunluğunda sırasıyla %34,6, %39, %25,3 ve %34,5 olarak elde edilmiştir.

Tüm bu verimler incelendiğinde, maksimum Cu+Zn veriminin elde edildiği aşı hacmi %3, diğer %2, %3 ve %5'lik aşı hacimlerinde elde edilen maksimum verimler birbirine yakın değerlerdedir. Cu+Zn verimleri 192. saate kadar aynı olmuş fakat 192. saatten sonra %3'lük aşı hacminde artış oranı diğerlerinden fazla olmuştur. Bu süre adaptasyon süresi ile ilgili olup, Doğan (1974)'e göre, bakır-kurşun matı için 5-11 gün arasında değişmektedir. Deneylelerden elde edilen sonuçlara göre kullanılan cevher için bu süre 96 ila 192 saat arasında değişmekte, genellikle 4-6 gün sonunda bakır+çinko verimlerindeki artışta hızlanmayla sonuçlanmaktadır. Bunun yanı sıra, aşı hacminin demir verimlerinde olduğu gibi, bu süreye fazla bir etkisi olmadığı da görülmektedir.

Sonuç olarak, diğer parametreler göz önüne alınmadığında, aşı miktarı tek başına anlamlı bir etki göstermemekle birlikte, en yüksek Cu+Zn verimi %3'lük ve %2'lik aşı hacminde elde edilmiştir.

4.2.4.c. Pülp yoğunluğunun bakır+çinko verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde 20 g (%4), 30 g (%6), 40 g (%8) ve 50 g (%10)'lük (w/v) pülp yoğunlukları ile denemeler yapılmıştır. %4'lük pülp yoğunluklarında maksimum Cu+Zn verimi %69,9, %6'lık pülp yoğunluğunda %52,8, %8'lik pülp yoğunluklarında %64,2 ve %10'luk pülp yoğunluklarında ise %42,9 bulunmuştur. Minimum Cu+Zn verimlerinde ise %4'lük pülp yoğunluklarında %17,7, %6'lık pülp yoğunluğunda %17,6, %8'lik pülp yoğunluklarında %18,8 ve %10'luk pülp yoğunluklarında ise %13,7 bulunmuştur. En yüksek Cu+Zn verimleri bakımından %50'nin üzerinde üç deneyde verim elde edilmiş, en düşük verimlerin elde edildiği pülp yoğunluğu da %10'dur. %4'lük pülp yoğunluğunda ortalama %42,5, %6'lık pülp yoğunluğunda %28,7, %8'lik pülp yoğunluğunda %34,8 ve %10'luk pülp yoğunluğunda %26'lık Cu+Zn verimleri elde edilmiştir. Kısaca belirtmek gerekirse, farklı pülp yoğunluklarında yapılan biyoliç deneylerinde ilk 96

saatte %10 civarında Cu+Zn verimleri elde edilirken, 96. saatten itibaren sadece %4'lük pülp yoğunluğunda hızlı bir artış gözlenmiştir. Diğer pülp yoğunluğu oranlarında birbirine yakın değerlerde Cu+Zn verim artışları gözlenmiştir. Sonuç olarak, diğer parametreler göz önüne alınmadığında, en yüksek Cu+Zn verimi %70'e yaklaşan bir değerle %4'lük pülp yoğunluğunda elde edilmiştir.

4.2.4.d. Tane boyutunun bakır+çinko verimlerine etkisi

Biyoliç optimizasyon deneylerinde +120 mesh, -120+170 mesh, -170+270 mesh ve -270 mesh'lik tane boyutları ile denemeler yapılmıştır. +120 mesh'de maksimum Cu+Zn verimi %25,6, -120+170 mesh'de %30,6, -170+270 mesh'de %52,3 ve -270 mesh'de ise %69,9 bulunmuştur. Minimum Cu+Zn verimlerinde ise +120 mesh'de %13,7, -120+170 mesh'de %16,0, -170+270 mesh'de %18,8 ve -270 mesh'de ise %31,2 bulunmuştur. +120 mesh boyutunda ortalama %20,3, -120+170 mesh boyutunda %23,6, -170+270 mesh boyutunda %38,6 ve -270 mesh boyutunda %54,5'lik Cu+Zn verimleri elde edilmiştir.

Kısaca belirtmek gerekirse, farklı tane boyutlarında yapılan biyoliç deneylerinde ilk 96 saatte %10'un altında Cu+Zn verimleri elde edilirken, 96. saatten itibaren -270 ve -170+270 mesh'lik tane boyutlarında aşırı bir artış olmakta, diğer iki tane boyutu olan -120+170 ve +120 mesh'de artış, 288. saatten sonra gözlenmiştir. Sonuç olarak, özellikle en ince tane boyutunda çok yüksek verimler alınırken, bakteri adaptasyon süresi de küçük tane boyutunda kısa olmakta, tane boyutu irileştikçe hem verim çok düşmekte hem de adaptasyon süresi uzamaktadır. -270 mesh tane boyutunda hemen hemen tüm deneylerde %50'nin üzerinde verimlere ulaşılmıştır.

4.2.4.e. Karıştırma hızının bakır+çinko verimlerine etkisi

Optimizasyon deneylerinde 90, 120, 150 ve 200 rpm'lik karıştırma hızları ile denemeler yapılmıştır. 90 rpm'de maksimum Cu+Zn verimi %52,8, 120 rpm'de %64,2, 150 rpm'de %69,9 ve 200 rpm'de ise %40,5 bulunmuştur. Minimum Cu+Zn verimleri ise 90

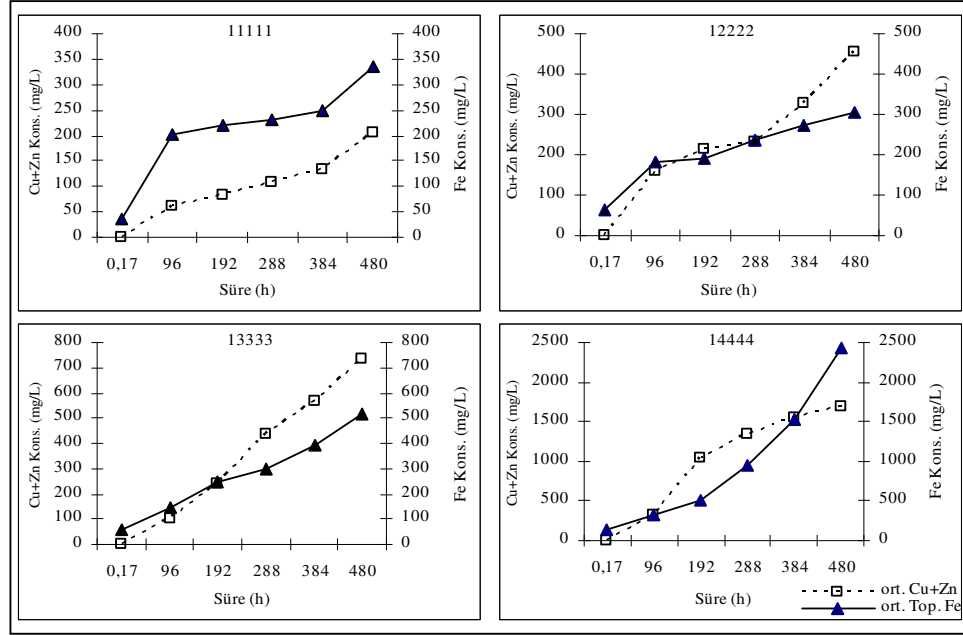
rpm'de %17,7, 120 rpm'de %13,7, 150 rpm'de %16 ve 200 rpm'de %25,6 bulunmuştur. 90 rpm karıştırma hızında ortalama %30, 120 rpm'de %37, 150 rpm'de %32,2 ve 200 rpm'de %31,9'luk Cu+Zn verimleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak farklı karıştırma hızları Cu+Zn verimlerine etki etmemektedir. Buna rağmen en yüksek verim 150 rpm hızda, en düşük verim ise 120 rpm hızda elde edilmişken ortalama verim açısından en yüksek verimler 120 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir.

4.2.5. Demir ve bakır+çinko verimleri arasındaki ilişki

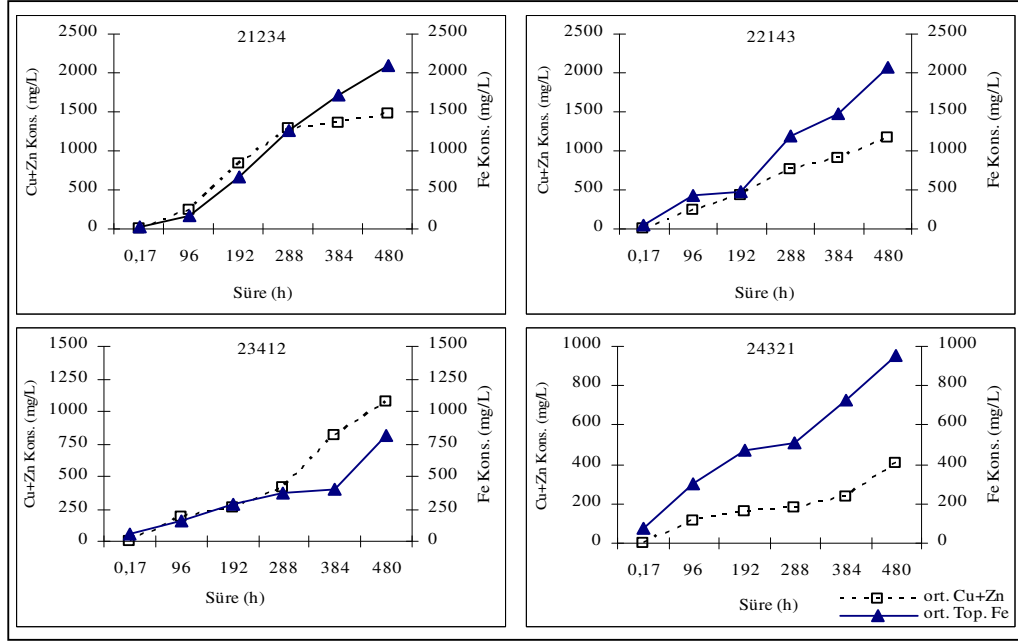
Biyoliç optimizasyon deneylerinde konsantrasyon miktarları analizlerle belirlenen demir ile bakır+çinko ekstraksiyonları arasındaki ilişki de incelenmiştir. Bu analizlerde elde edilen değerler EK 2'deki çizelgelerde verilmiştir.

(11111) numaralı deneyde Fe konsantrasyonu Cu+Zn konsantrasyonundan yaklaşık 1,6 kat fazla olmuştur. Bunun sebebi, %4 (w/v) pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam demir miktarının Cu+Zn miktarından yaklaşık 2,8 katı fazla olmasından dolayıdır. Toplam çözeltiye geçen metal konsantrasyonları 541,77 mg/L olup, cevherdeki toplam miktarın yaklaşık %12'si ekstrakte edilmiştir. (12222) numaralı deneyde konsantrasyonu demir konsantrasyonundan yaklaşık 1,5 kat fazla olmuştur ve %6'lık pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,6 katı fazladır. (13333) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu Fe konsantrasyonundan yaklaşık 1,4 kat fazla olmuştur ve %8'lik pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,3 katı fazladır. (14444) numaralı deneyde Fe, Cu+Zn konsantrasyonundan yaklaşık 1,4 kat fazla olmuş ve %10'luk pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarıyla neredeyse aynı oranlardadır. Oranların aynı olması Fe ve Cu+Zn konsantrasyonlarının artış hızına da yansımış ve benzer artışlar göstermiştir (Şekil 4.17).



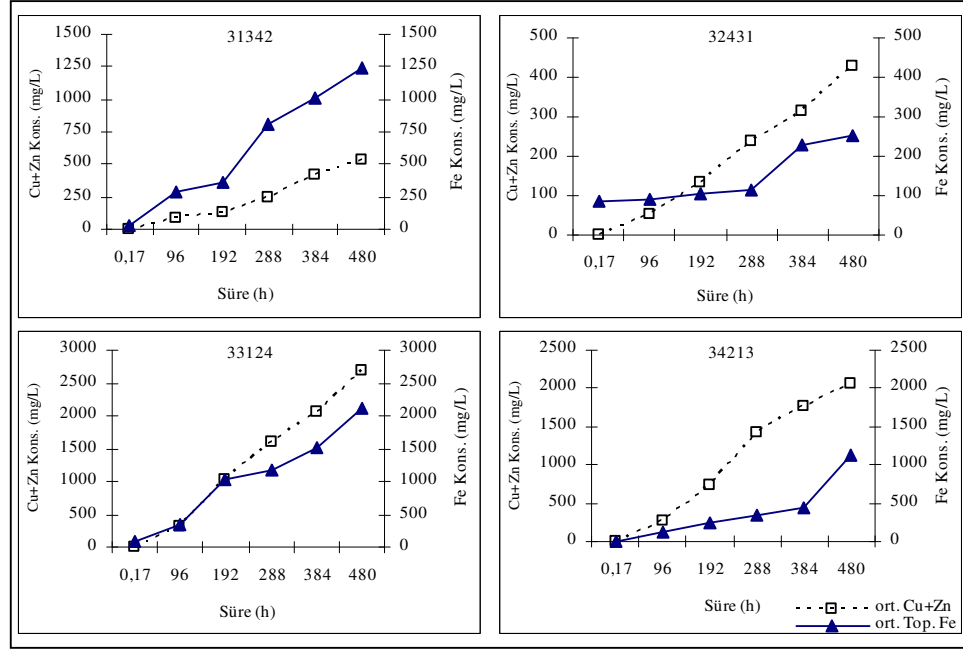
Şekil 4.17. Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=1,50)

(21234) numaralı deneyde Fe konsantrasyonu Cu+Zn konsantrasyonundan yaklaşık 1,4 kat fazla olmuştur ve %4 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarıyla yaklaşık aynı oranlardadır. (14444) numaralı deneyde olduğu gibi, oranların aynı olması Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları artış hızına da yansımış ve benzer artışlar göstermiştir. (22143) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu 480 saate kadar sabit bir artış hızıyla artmış ama demirden 1,8 kat daha az konsantrasyona sahip olmuştur. %6 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,3 katı fazladır. (23412) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu demirden 1,3 kat daha fazla konsantrasyona sahip olmuştur ve %8 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,65 katı fazladır. (24321) numaralı deneyde Fe konsantrasyonu Cu+Zn'den 2,4 kat daha fazla konsantrasyona sahip olmuştur ve %10 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam demir miktarı Cu+Zn miktarının yaklaşık 2,8 katı fazladır (Şekil 4.18).



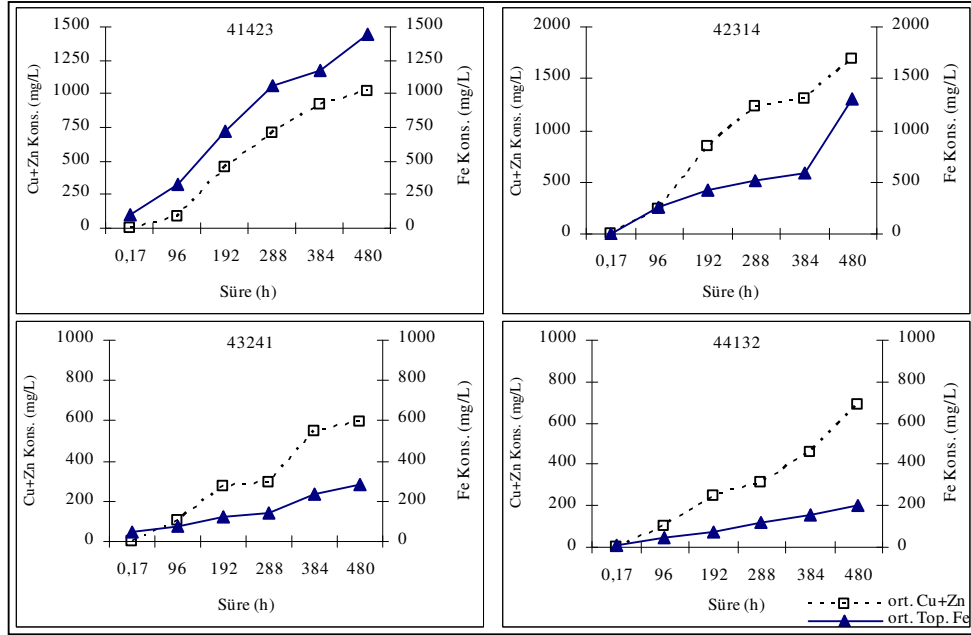
Şekil 4.18. Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,00)

(31342) numaralı deneyde Fe konsantrasyonu Cu+Zn'den 2,4 kat daha fazla konsantrasyona sahip olmuştur ve %4 pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,7 katı fazladır. (32431) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu Fe konsantrasyonundan 1,7 kat fazla olmuştur. %6 pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 2,8 katı fazladır. (33124) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu Fe konsantrasyonundan 1,3 kat fazla olmuştur. %8 pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,02 katı fazladır. (34213) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu hemen hemen aynı hızla artarak Fe konsantrasyonundan 1,8 kat fazla olmuştur. %10 pülp yoğunluğunda çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,3 katı fazladır (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,25)

(41423) numaralı deneyde Fe/Cu+Zn 1,4 olarak belirlenmiştir. %4 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,3 katı fazladır. (42314) numaralı deneyde Fe/Cu+Zn oranı 1,3 olarak belirlenmiştir. %6 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,02 katı fazladır. (43241) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu Fe konsantrasyonundan yaklaşık 2,1 kat fazla olmuş ve %8 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 2,8 katı fazladır. (44132) numaralı deneyde Cu+Zn konsantrasyonu Fe konsantrasyonundan yaklaşık 3,4 kat fazla olmuş ve bu oran Cu+Zn/Fe oranları içerisinde elde edilen en yüksek miktar olmuştur. %10 pülp yoğunluğunda çözeltiliye geçmesi gereken toplam Fe miktarı Cu+Zn miktarlarının yaklaşık 1,7 katı fazladır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Ortalama Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları değişimleri (pH=2,50)

4.2.5.a. Demir ve bakır+çinko verimleri ile parametreler arasındaki ilişki

Yapılan optimizasyon deneylerinde elde edilen demir, bakır ve çinko verimlerinin parametrelerle ilişkileri ayrı ayrı incelendikten sonra, demir-bakır-çinko verimlerinin birlikte parametrelerle olan ilişkileri de incelenmiştir. Elde edilen ortalama maksimum demir ve bakır+çinko verimlerinin pH-tane boyutu ilişkisine bakıldığı zaman, maksimum verimlerin en küçük tane boyutlarında ve pH=2,00 değerinde elde edildiği görülmektedir. Bunun aksine en düşük verimler ise en büyük tane boyutu ve pH>2,00 değerlerinde elde edilmiştir. Demir verimlerinde genel olarak pH artışıyla tane boyutu artışı arasında doğrusal bir artış görülürken, bakır+çinko verimlerinde pH'nın tane boyutu artışıyla verime pek etkili olmadığı görülmektedir.

Aşı hacmi ile demir ve bakır+çinko verimleri arasındaki ilişkiye bakıldığında ise düşük oranlardaki aşı hacimlerinin yüksek verim elde edilmesinde önemli olduğu göze çarpmaktadır.

Cevher miktarlar açısından verimler incelendiğinde ise, biyoliç işleminde kullanılan pülp yoğunluklarının düşük miktarlarında hem demir hem de bakır+çinko verimlerinin yüksek oranlarda elde edildiği ve pülp yoğunluğunun artmasıyla verimlerin düştüğü görülmektedir. Bu oranlar bakır+çinko için daha bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Cevher tane boyutunun küçülmesi yüksek verim elde edilmesinde önemli olmaktadır. - 270 mesh tane boyutundaki cevherle yapılan biyoliç işlemlerinde maksimum demir ve bakır+çinko verimlerin elde edilmesi bunu doğrulamaktadır.

Karıştırma hızları hem demir hem de bakır+çinko verimleri için etkili parametre olmamakla birlikte 120 rpm'lik karıştırma hızları yüksek verim elde edilmesinde ön plana çıkmıştır.

4.3. Taguchi Yöntemi ile Optimum Şartların Bulunması

Taguchi Yöntemine göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle optimum parametrelerin bulunması işlemine geçilmiş ve gerekli hesaplamalar yapıldıktan sonra bulunan değerler aşağıdaki çizelgelerde verilmiştir. En iyi parametre hesaplamaları yapılırken, deneylerde uygulanan parametre seviyelerinin zamanla değişimleri göz önüne alınarak 0,17 ve 96. saatlerdeki veriler değerlendirilmemiştir. Bunun sebebi, bu iki zaman diliminde genellikle %100 verim elde edilmesinin beklenmemesidir. Hesaplamalarda 192, 288, 384 ve 480. saatlerdeki değerler göz önüne alınarak işlemler yapılmıştır. En iyi parametre tespitinde, gerek demir gerekse de bakır+çinko değerlerinin yüzde verimleri dikkate alınmıştır. Her bir deney iki kez tekrarlanmıştır. Buna göre, 192. saatte elde edilen demir ve bakır+çinko verimleri için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan S/N ve omega değerlerinin yer aldığı [$L_{16}=(4^5)$] ortogonal dizisi Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Fe verimleri için [L₁₆=(4⁵)] ortogonal dizisi (192. h)

NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI	
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega
										Dönüşümleri (db)
1	1	1	1	1	1	2,5	6,9	4,70	10,433	-13,607
2	1	2	2	2	2	2,7	6,2	4,45	10,883	-13,684
3	1	3	3	3	3	5,0	4,9	4,95	13,89	-12,834
4	1	4	4	4	4	9,4	9,0	9,20	19,269	-9,945
5	2	1	2	3	4	5,8	56,8	31,30	18,233	-5,461
6	2	2	1	4	3	12,5	13,7	13,10	22,318	-8,222
7	2	3	4	1	2	3,9	5,9	4,90	13,257	-12,973
8	2	4	3	2	1	4,8	6,6	5,70	14,791	-12,242
9	3	1	3	4	2	11,4	13,1	12,25	21,699	-8,563
10	3	2	4	3	1	2,3	1,9	2,10	6,326	-16,706
11	3	3	1	2	4	26,3	21,9	24,10	27,531	-5,001
12	3	4	2	1	3	6,1	1,8	3,95	7,753	-14,622
13	4	1	4	2	3	31,1	25,2	28,15	28,846	-4,091
14	4	2	3	1	4	14,0	12,0	13,00	22,201	-8,27
15	4	3	2	4	1	1,8	2,0	1,90	5,538	-17,136
16	4	4	1	3	2	1,2	0,8	1,00	-0,525	-20,046
						ORTALAMA		10,295	15,153	-11,463

Optimum şartlar S/N değerlerine göre belirlenmiş olup, çalışmada % değerleri içerdiğinden, optimum şartlardaki beklenen değer, omega dönüşümleri yapılarak bulunmuştur (denklem 1 ve 2). Çünkü S/N değerlerine göre yapılan tahminler %100'ün üzerinde sonuçlar verebilmektedir. Ortogonal dizide bulunan S/N değerlerine göre hesaplanan ortalama parametre etkileri ise, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

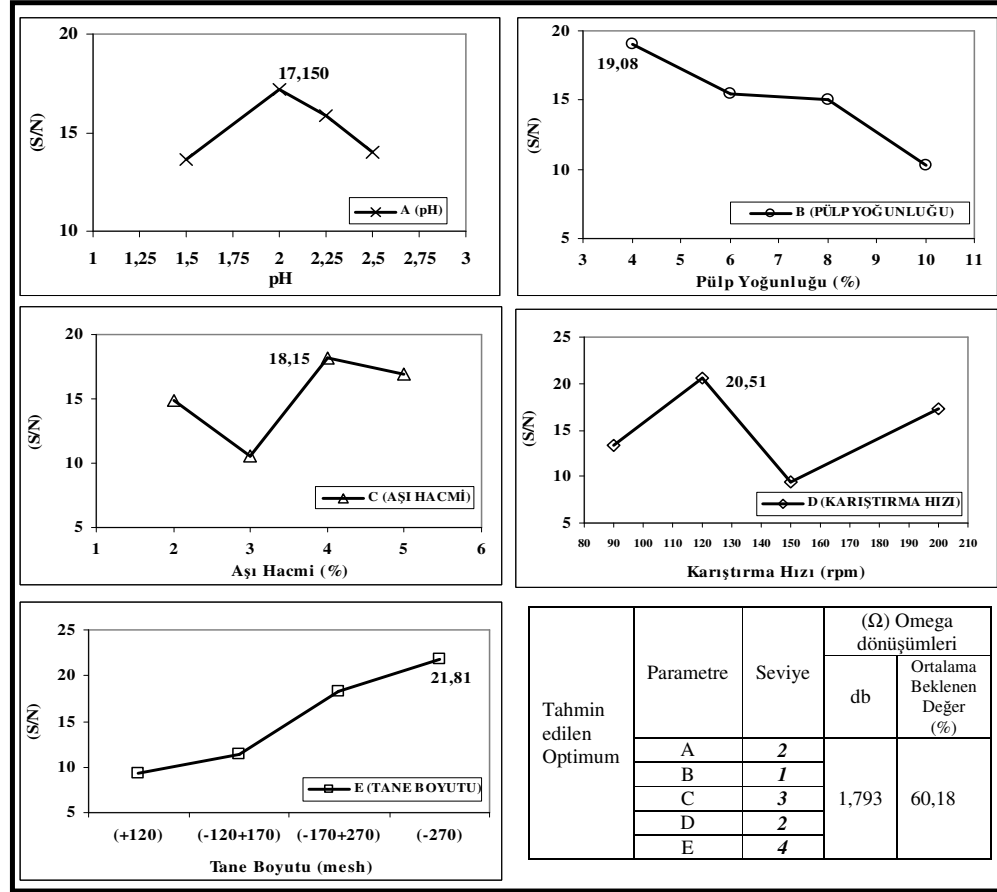
$$\Omega(db) = -10 \log\left(\frac{1}{P} - 1\right) \dots \dots \dots (1) \quad (P = \% \text{ değerler})$$

$$S/N = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2}\right) \dots \dots \dots (2)$$

Çizelge 4.5. Fe verimleri için ortalama parametre etkileri (S/N) (192.h)

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	13,619	19,083	14,939	13,411	9,272
2	17,150	15,432	10,602	20,513	11,328
3	15,827	15,054	18,145	9,481	18,202
4	14,015	10,322	16,924	17,206	21,809

192. saatte Fe verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 2. seviyede (2,00 değerinde), pulp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 3. seviyede (%4), karıştırma hızı; 2. seviyede (120 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **Fe-Opt₁₉₂(21324)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (192. h-Fe)

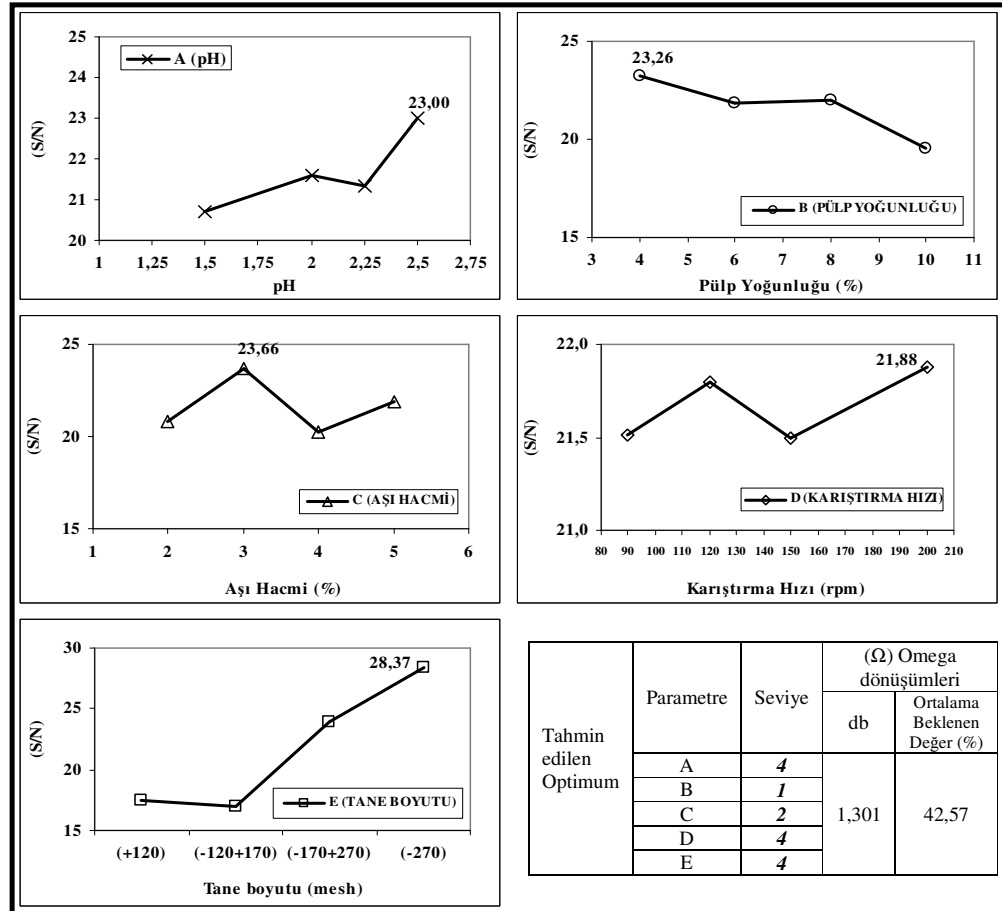
Çizelge 4.6. Cu+Zn verimleri için $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi (192. h)

t=192 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	7,4	6,9	7,15	17,07	-11,14	
2	1	2	2	2	2	7,9	8,5	8,20	18,26	-10,49	
3	1	3	3	3	3	12,9	11,6	12,25	21,73	-8,56	
4	1	4	4	4	4	19,6	19,2	19,40	25,75	-6,19	
5	2	1	2	3	4	37,2	40,3	38,75	31,74	-1,99	
6	2	2	1	4	3	15,5	14,4	14,95	23,48	-7,55	
7	2	3	4	1	2	6,8	8,2	7,50	17,39	-10,93	
8	2	4	3	2	1	6,3	4,3	5,30	14,02	-12,6	
9	3	1	3	4	2	9,5	5,9	7,70	17,01	-10,91	
10	3	2	4	3	1	7,5	7,2	7,35	17,32	-11,01	
11	3	3	1	2	4	23,2	25,5	24,35	27,7	-4,93	
12	3	4	2	1	3	12,8	17,7	15,25	23,33	-7,51	
13	4	1	4	2	3	22,5	23,5	23,00	27,23	-5,25	
14	4	2	3	1	4	27,6	24,5	26,05	28,27	-4,54	
15	4	3	2	4	1	11,1	12,2	11,65	21,3	-8,8	
16	4	4	1	3	2	5,8	5,7	5,75	15,3	-12,15	
ORTALAMA						14,66	21,67	21,67	21,67	-8,41	

Çizelge 4.7. Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri (192. h)

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	20,70	23,26	20,86	21,51	17,43
2	21,61	21,83	23,66	21,80	16,96
3	21,34	22,03	20,26	21,50	23,94
4	23,00	19,57	21,92	21,88	28,37

Aynı şekilde 192. saatte Cu+Zn verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda ise, pH; 4. seviyede (2,50 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 2. seviyede (%3), karıştırma hızı; 4. seviyede (200 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **(Cu+Zn)-Opt₁₉₂(41244)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (192. h-Cu+Zn)

288. saatte elde edilen demir ve bakır+çinko verimleri için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan S/N ve omega değerlerinin yer aldığı $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Fe verimleri için $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi (288. h)

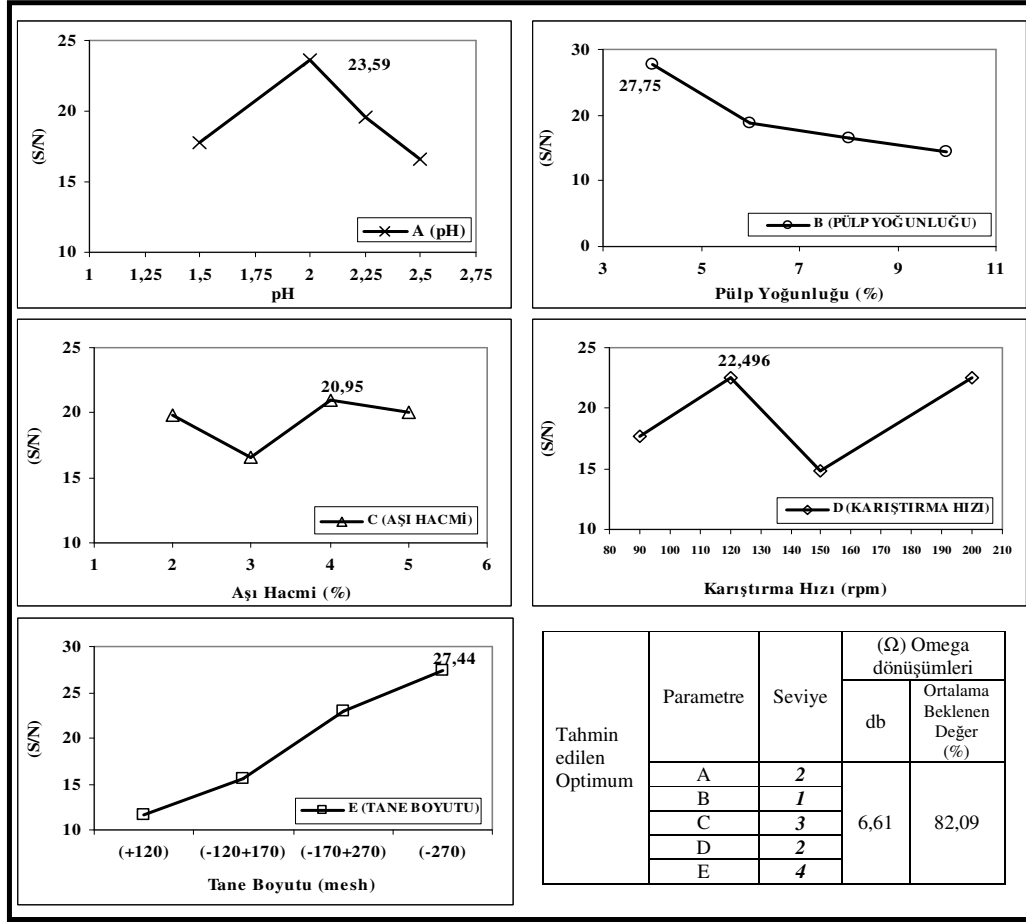
t=288 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	7,2	7,1	7,15	17,085	-11,14	
2	1	2	2	2	2	3,9	7,1	5,50	13,686	-12,54	
3	1	3	3	3	3	5,9	6,0	5,95	15,489	-11,99	
4	1	4	4	4	4	18,0	16,4	17,20	24,682	-6,83	
5	2	1	2	3	4	32,9	84,0	58,45	32,734	2,05	
6	2	2	1	4	3	31,3	33,2	32,25	30,159	-3,23	
7	2	3	4	1	2	5,7	7,0	6,35	15,918	-11,71	
8	2	4	3	2	1	5,4	6,8	6,10	15,534	-11,9	
9	3	1	3	4	2	26,0	29,5	27,75	28,813	-4,16	
10	3	2	4	3	1	2,5	2,2	2,35	7,368	-16,2	
11	3	3	1	2	4	31,7	23,0	27,35	28,408	-4,29	
12	3	4	2	1	3	6,9	3,9	5,40	13,627	-12,61	
13	4	1	4	2	3	42,1	40,9	41,50	32,358	-1,49	
14	4	2	3	1	4	14,8	16,9	15,85	23,943	-7,26	
15	4	3	2	4	1	1,9	2,3	2,10	6,326	-16,71	
16	4	4	1	3	2	2,0	1,3	1,65	3,758	-17,85	
ORTALAMA								16,43	19,368	-9,24	

Ortogonal dizide bulunan S/N değerlerine göre hesaplanan ortalama parametre etkileri ise, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Fe verimleri için ortalama parametre etkileri (288. h)

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	17,735	27,747	19,852	17,643	11,578
2	23,586	18,789	16,593	22,496	15,544
3	19,554	16,535	20,945	14,837	22,908
4	16,596	14,4	20,081	22,495	27,442

288. saatte Fe verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 2. seviyede (2,00 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 3. seviyede (%4), karıştırma hızı; 2. seviyede (120 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **Fe-Opt₂₈₈(21324)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.23).



Şekil 4.23. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (288. h-Fe)

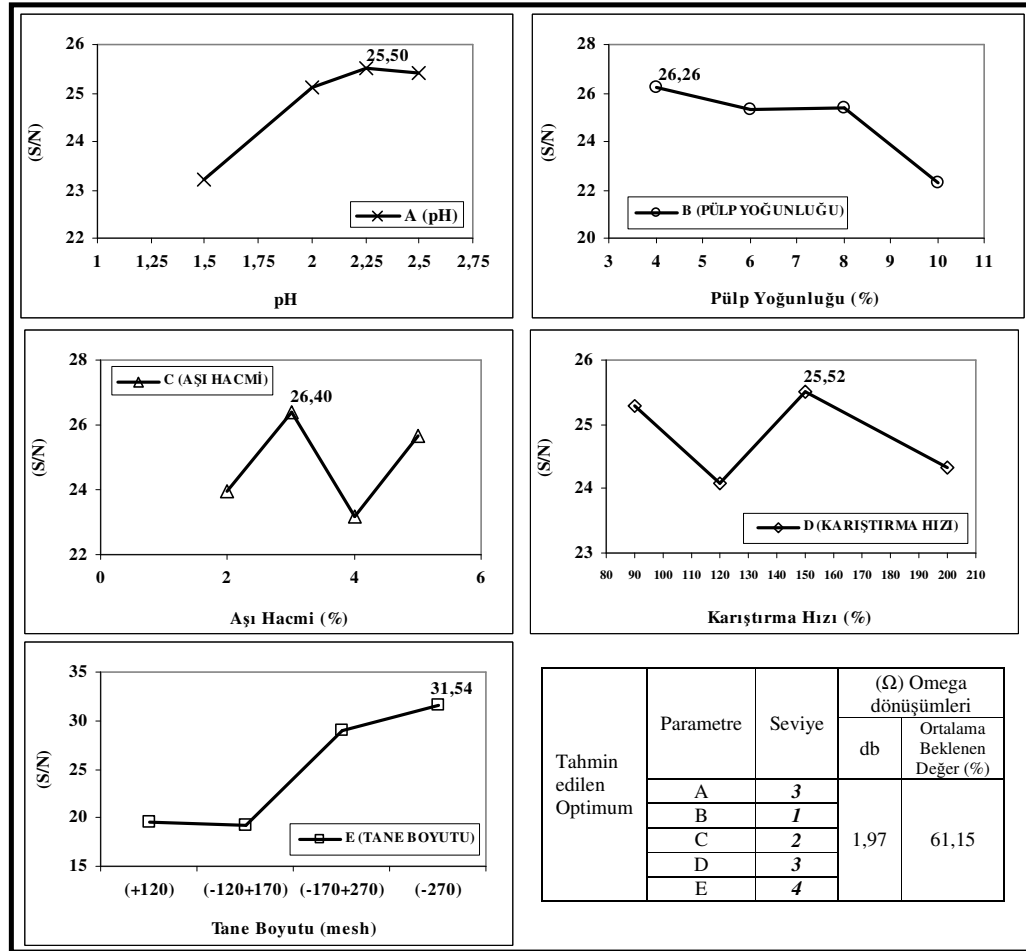
Çizelge 4.10. Cu+Zn verimleri için $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi (288. h)

t=288 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	10,4	8,0	9,20	19,05	-9,98	
2	1	2	2	2	2	8,5	9,4	8,95	19,0	-10,08	
3	1	3	3	3	3	22,0	22,8	22,40	27,0	-5,4	
4	1	4	4	4	4	23,7	25,7	24,70	27,83	-4,85	
5	2	1	2	3	4	61,5	59,2	60,35	35,61	1,83	
6	2	2	1	4	3	28,6	24,8	26,70	28,46	-4,4	
7	2	3	4	1	2	12,0	11,5	11,75	21,39	-8,76	
8	2	4	3	2	1	7,4	4,7	6,05	14,98	-12,02	
9	3	1	3	4	2	21,1	6,8	13,95	19,23	-8,55	
10	3	2	4	3	1	12,3	14,1	13,20	22,35	-8,19	
11	3	3	1	2	4	31,8	44,0	37,90	31,23	-2,18	
12	3	4	2	1	3	25,9	33,0	29,45	29,19	-3,82	
13	4	1	4	2	3	35,8	36,4	36,10	31,15	-2,48	
14	4	2	3	1	4	41,8	34,4	38,10	31,5	-2,12	
15	4	3	2	4	1	11,4	13,5	12,45	21,81	-8,49	
16	4	4	1	3	2	7,0	7,4	7,20	17,14	-11,1	
						ORTALAMA	22,40	24,81	24,81	-6,29	

Çizelge 4.11. 288. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	23,22	26,26	23,97	25,28	19,55
2	25,11	25,33	26,40	24,09	19,19
3	25,50	25,36	23,18	25,52	28,95
4	25,40	22,29	25,68	24,33	31,54

Aynı şekilde 288. saatte Cu+Zn verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda ise, pH; 3. seviyede (2,25 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 2. seviyede (%3), karıştırma hızı; 3. seviyede (150 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **(Cu+Zn)-Opt₂₈₈(31234)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (288. h-Cu+Zn)

384. saatte elde edilen demir ve bakır+çinko verimleri için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan S/N ve omega değerlerinin yer aldığı [L₁₆=(4⁵)] ortogonal dizisi Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.12. Fe verimleri için [L₁₆=(4⁵)] ortogonal dizisi (384. h)

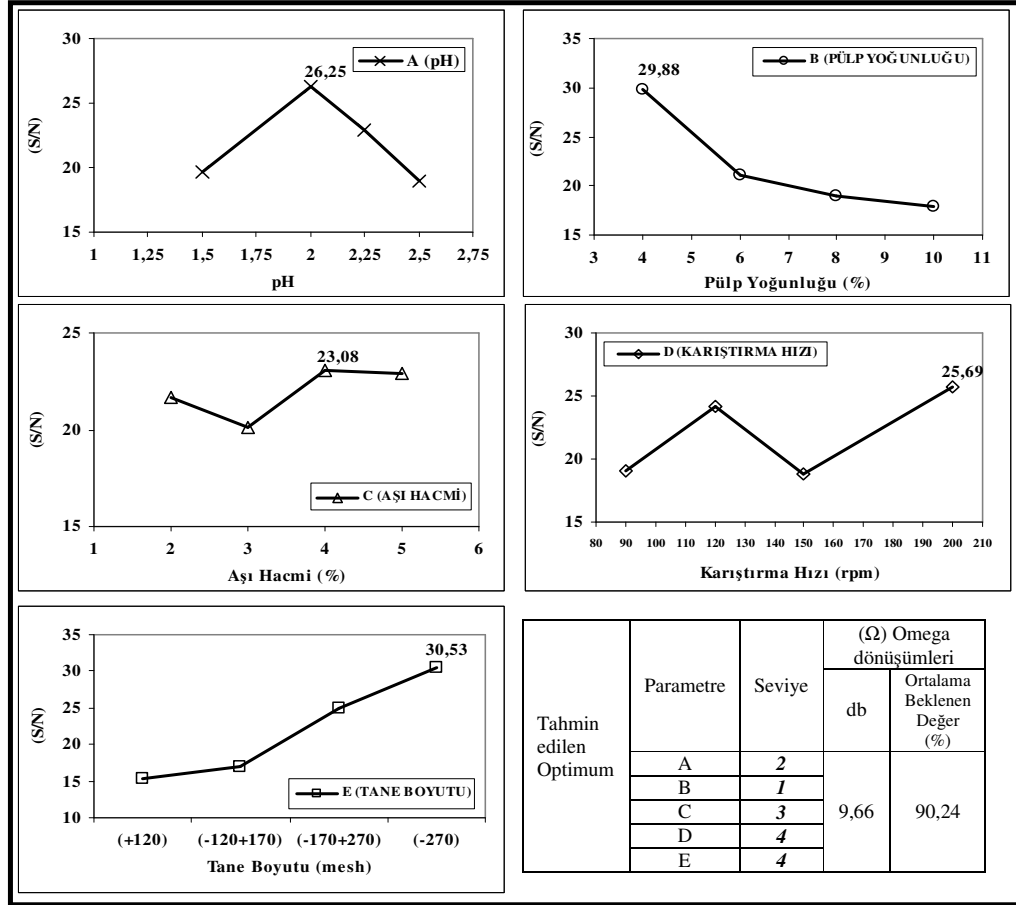
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI			
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega		
										Dönüşümleri (db)		
1	1	1	1	1	1	7,7	7,6	7,65	17,67	-10,82		
2	1	2	2	2	2	4,0	8,6	6,30	14,2	-12,03		
3	1	3	3	3	3	7,7	7,7	7,70	17,73	-10,79		
4	1	4	4	4	4	27,9	27,5	27,70	28,85	-4,17		
5	2	1	2	3	4	69,7	90,0	79,85	37,83	6,58		
6	2	2	1	4	3	37,8	41,5	39,65	31,94	-1,83		
7	2	3	4	1	2	5,8	7,7	6,75	16,33	-11,45		
8	2	4	3	2	1	8,3	9,4	8,85	18,89	-10,14		
9	3	1	3	4	2	32,2	37,2	34,70	30,74	-2,76		
10	3	2	4	3	1	4,8	4,4	4,60	13,23	-13,17		
11	3	3	1	2	4	42,5	28,5	35,50	30,49	-2,65		
12	3	4	2	1	3	7,1	7,3	7,20	17,14	-11,1		
13	4	1	4	2	3	46,8	45,3	46,05	33,26	-0,69		
14	4	2	3	1	4	15,9	20,3	18,10	24,96	-6,59		
15	4	3	2	4	1	3,5	3,8	3,65	11,22	-14,22		
16	4	4	1	3	2	2,4	1,9	2,15	6,47	-16,61		
ORTALAMA								21,02	21,94	-7,65		

Ortogonal dizide bulunan S/N değerlerine göre hesaplanan ortalama parametre etkileri ise, Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. 384. saatte Fe verimleri için ortalama parametre etkileri

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	19,611	29,88	21,64	19,03	15,25
2	26,25	21,08	20,1	24,21	16,93
3	22,901	18,94	23,08	18,82	25,02
4	18,98	17,84	22,92	25,69	30,53

384. saatte Fe verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 2. seviyede (2,00 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 3. seviyede (%4), karıştırma hızı; 4. seviyede (200 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **Fe-Opt₃₈₄(21344)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.25).



Şekil 4.25. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (384. h-Fe)

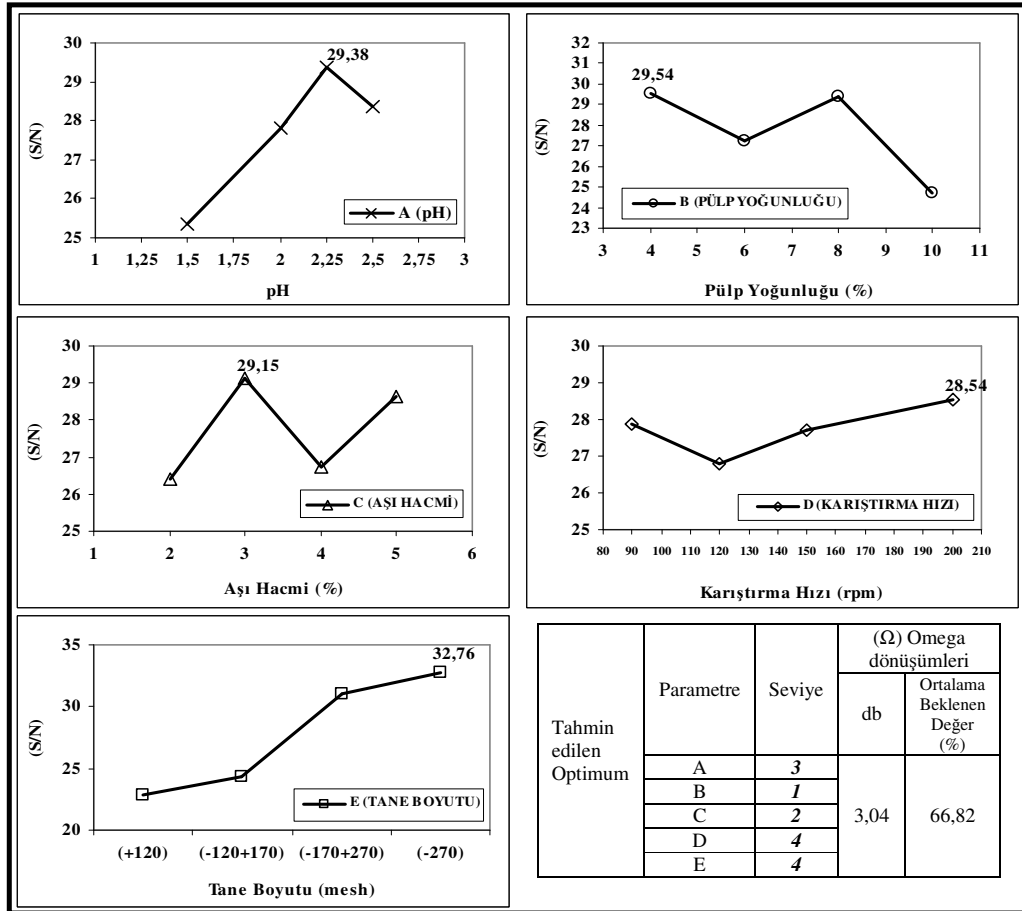
Çizelge 4.14. Cu+Zn verimleri için $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi (384. h)

t=384 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	11,70	11,10	11,40	21,13	-8,91	
2	1	2	2	2	2	12,90	12,30	12,60	22,00	-8,41	
3	1	3	3	3	3	29,30	28,80	29,05	29,26	-3,88	
4	1	4	4	4	4	28,10	29,00	28,55	29,11	-3,99	
5	2	1	2	3	4	66,20	61,10	63,65	36,06	2,44	
6	2	2	1	4	3	30,80	33,20	32,00	30,08	-3,28	
7	2	3	4	1	2	20,90	25,00	22,95	27,11	-5,28	
8	2	4	3	2	1	8,10	7,90	8,00	18,06	-10,61	
9	3	1	3	4	2	23,90	24,10	24,00	27,60	-5,01	
10	3	2	4	3	1	17,00	18,30	17,65	24,92	-6,69	
11	3	3	1	2	4	49,70	48,40	49,05	33,81	-0,17	
12	3	4	2	1	3	33,40	40,00	36,70	31,19	-2,38	
13	4	1	4	2	3	48,20	45,20	46,70	33,37	-0,58	
14	4	2	3	1	4	42,70	38,00	40,35	32,07	-1,70	
15	4	3	2	4	1	24,50	22,30	23,40	27,36	-5,16	
16	4	4	1	3	2	10,30	11,10	10,70	20,57	-9,22	
ORTALAMA								28,55	27,73	-4,55	

Çizelge 4.15. 384. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	25,37	29,54	26,40	27,88	22,87
2	27,83	27,27	29,15	26,81	24,32
3	29,38	29,38	26,75	27,70	30,98
4	28,34	24,73	28,63	28,54	32,76

384. saatte Cu+Zn verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 3. seviyede (2,25 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 2. seviyede (%5), karıştırma hızı; 4. seviyede (200 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **(Cu+Zn)-Opt₃₈₄(31244)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.26).

**Şekil 4.26.** Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (384. h-Cu+Zn)

480. saatte elde edilen demir ve bakır+çinko verimleri için yapılan hesaplamalar sonucunda bulunan S/N ve omega değerlerinin yer aldığı [L₁₆=(4⁵)] ortogonal dizisi Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Fe verimleri için [L₁₆=(4⁵)] ortogonal dizisi (480. h)

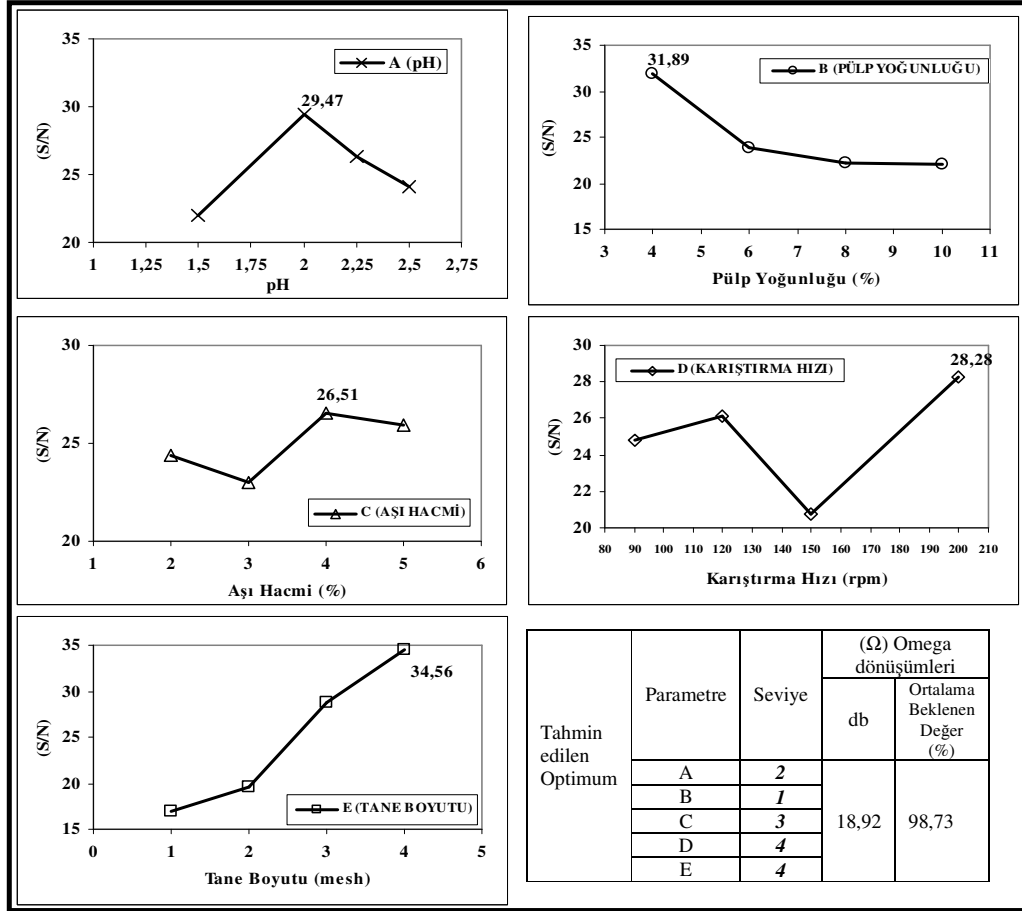
t=480 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	9,1	11,7	10,40	20,14	-9,39	
2	1	2	2	2	2	4,1	10,0	7,05	14,59	-11,62	
3	1	3	3	3	3	10,3	10,2	10,25	20,21	-9,42	
4	1	4	4	4	4	44,2	43,7	43,95	32,86	-1,06	
5	2	1	2	3	4	99,4	95,3	97,35	39,76	17,63	
6	2	2	1	4	3	53,6	57,3	55,45	34,86	0,95	
7	2	3	4	1	2	10,4	17,3	13,85	22,01	-8,07	
8	2	4	3	2	1	11,3	11,8	11,55	21,25	-8,84	
9	3	1	3	4	2	40,8	45,2	43,00	32,64	-1,23	
10	3	2	4	3	1	5,1	4,9	5,00	13,97	-12,79	
11	3	3	1	2	4	54,0	44,1	49,05	33,68	-0,17	
12	3	4	2	1	3	17,1	18,6	17,85	25,01	-6,63	
13	4	1	4	2	3	56,0	56,6	56,30	35,01	1,1	
14	4	2	3	1	4	42,6	37,1	39,85	31,95	-1,8	
15	4	3	2	4	1	4,2	4,5	4,35	12,75	-13,43	
16	4	4	1	3	2	3,2	2,5	2,85	8,9	-15,36	
ORTALAMA								29,26	24,97	-5,01	

Ortogonal dizide bulunan S/N değerlerine göre hesaplanan ortalama parametre etkileri ise, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.17. 480. saatte Fe verimleri için ortalama parametre etkileri

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	21,95	31,89	24,39	24,78	17,03
2	29,47	23,84	23,03	26,13	19,53
3	26,32	22,16	26,51	20,71	28,77
4	24,15	22,00	25,96	28,28	34,56

480. saatte Fe verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 2. seviyede (2,00 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 3. seviyede (%5), karıştırma hızı; 4. seviyede (200 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **Fe-Opt₄₈₀(21344)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (480. h-Fe)

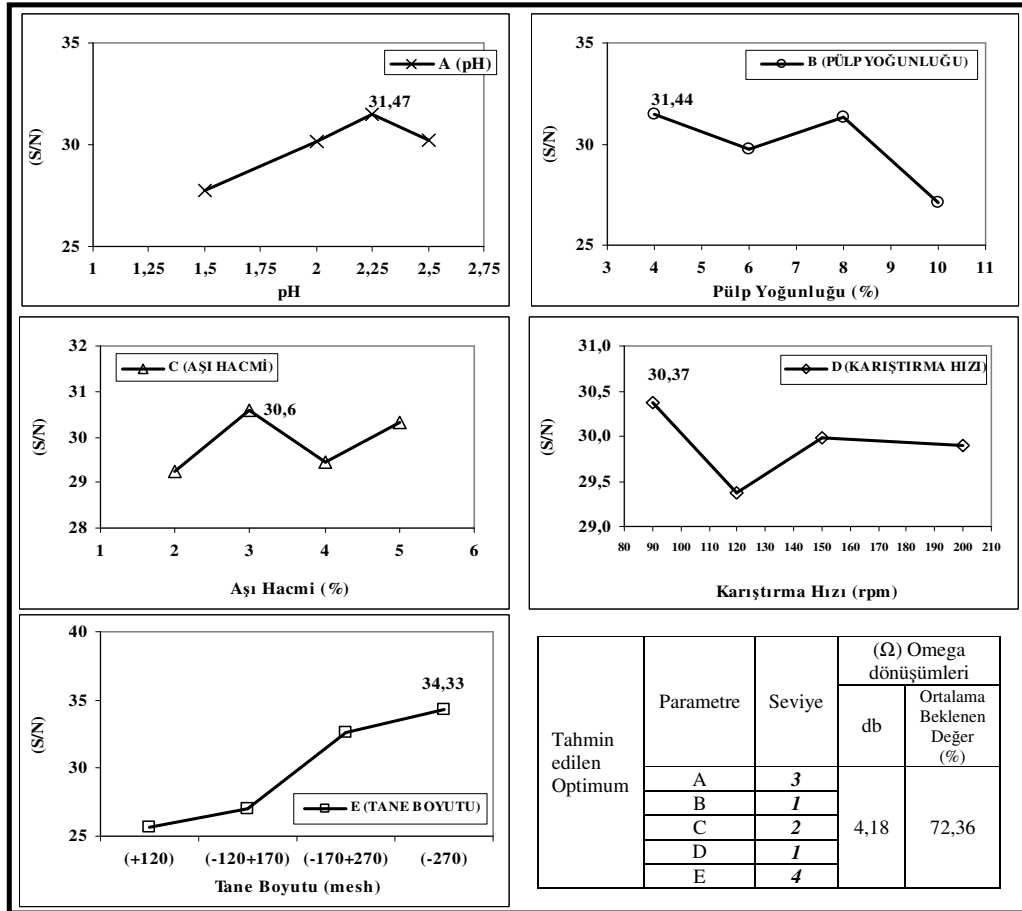
Çizelge 4.18. Cu+Zn verimleri için $[L_{16}=(4^5)]$ ortogonal dizisi (480. h)

t=480 h											
NO	PARAMETRELER VE SEVİYELERİ					DEMİR VERİMLERİ (%)			TAGUCHİ HESAPLAMALARI		
	A	B	C	D	E	1. deney	2. deney	Ortalama	S/N	Omega Dönüşümleri (db)	
1	1	1	1	1	1	17,40	17,90	17,65	24,93	-6,69	
2	1	2	2	2	2	18,80	16,30	17,55	24,82	-6,73	
3	1	3	3	3	3	37,80	37,50	37,65	31,52	-2,19	
4	1	4	4	4	4	30,80	31,50	31,15	29,87	-3,45	
5	2	1	2	3	4	70,40	69,40	69,90	36,89	3,66	
6	2	2	1	4	3	36,50	44,40	40,45	32,01	-1,69	
7	2	3	4	1	2	27,20	33,90	30,55	29,54	-3,59	
8	2	4	3	2	1	16,50	10,90	13,70	22,19	-8,08	
9	3	1	3	4	2	30,00	30,40	30,20	29,60	-3,64	
10	3	2	4	3	1	23,20	24,80	24,00	27,59	-5,01	
11	3	3	1	2	4	62,60	65,70	64,15	36,14	2,53	
12	3	4	2	1	3	39,80	45,90	42,85	32,57	-1,26	
13	4	1	4	2	3	55,40	49,20	52,30	34,32	0,40	
14	4	2	3	1	4	54,40	51,20	52,80	34,44	0,49	
15	4	3	2	4	1	27,20	24,00	25,60	28,11	-4,64	
16	4	4	1	3	2	14,70	16,90	15,80	23,91	-7,28	
ORTALAMA								35,39	29,90	-2,95	

Çizelge 4.19. 480. saatte Cu+Zn verimleri için ortalama parametre etkileri

SEVİYE	A (pH)	B (PÜLP YOĞUNLUĞU)	C (AŞI HACMİ)	D (KARIŞTIRMA HIZI)	E (TANE BOYUTU)
1	27,78	31,44	29,25	30,37	25,71
2	30,16	29,72	30,60	29,37	26,97
3	31,47	31,33	29,44	29,98	32,61
4	30,20	27,13	30,33	29,90	34,33

480. saatte Cu+Zn verimleri için hesaplanan parametre etkileri sonucunda, pH; 3. seviyede (2,25 değerinde), pülp yoğunluğu; 1. seviyede (%4), aşı hacmi; 2. seviyede (%5), karıştırma hızı; 1. seviyede (90 rpm) ve tane boyutu; 4. seviyede (-270 mesh) maksimum değerler bulunmuş ve optimum parametrenin **(Cu+Zn)-Opt₄₈₀(31214)** olduğu görülmüştür (Şekil 4.28).

**Şekil 4.28.** Parametrelerin S/N üzerindeki ortalama etkileri (480. h-Cu+Zn)

4.4. Optimum Şartlara Ait Doğrulama Deneyleleri

4.4.1. Doğrulama deneyleleri pH ve sıcaklık değışimleri

Taguchi Yöntemi hesaplamaları sonucunda bulunan optimum parametrelerle doğrulama deneyleleri yapılmıştır. Her deney 2 kez tekrar edilmiştir. Deneyleler sırasında optimizasyon deneylelerinde uygulanan yöntem ve analizler kullanılmıştır. Optimizasyon deneylelerindeki gibi rutin olarak 12 kez pH ve sıcaklık kontrolleri yapılmıştır. Fe-Opt₁₉₂(21324) ve Fe-Opt₂₈₈(21324) deneyleleri ile Fe-Opt₃₈₄(21344) ve Fe-Opt₄₈₀(21344) deneylelerinin parametreleri aynı olduğu için aynı beherlerde yapılmış ve konsantrasyonları birlikte analiz edilmiştir. Deneylelerde 192. saate kadar artış olmuş fakat 264. saatten sonra pH değeri 2,00'ın altına düşme görülmüştür. Fe-Opt₁₉₂(21324) ve Fe-Opt₂₈₈(21324) deneylelerinde ortalama pH 2,12, Fe-Opt₃₈₄(21344) ve Fe-Opt₄₈₀(21344) deneylelerinde ise, ortalama 2,07 değeri elde edilmiştir. Sıcaklık değeri ise, Fe-Opt₁₉₂(21324) ve Fe-Opt₂₈₈(21324) deneylelerinde başlangıç olarak 25,1°C olan sıcaklık değeri, deney sonunda ortalama 24°C olmuştur. Fe-Opt₃₈₄(21344) ve Fe-Opt₄₈₀(21344) deneylelerinde ise başlangıç olarak 26,6°C olan sıcaklık değeri, deney sonunda ortalama 25,6°C olmuştur.

(Cu+Zn)-Opt₁₉₂(41244) deneyleğinde 144. saate kadar artış olmuş fakat bu saatten sonra pH değeri 2,50'nin altına düşme görülmüş, ortalama pH 2,61 olarak gerçekleşmiştir. Bu deneyleye ait ortalama sıcaklık değeri ise 25,9°C olmuştur. (Cu+Zn)-Opt₂₈₈(31234) deneyleğinde 192. saate kadar artış olmuş fakat bu saatten sonra pH değeri 2,25'in altına düşme görülmüş, ortalama pH 2,42 olarak gerçekleşmiştir. Bu deneyleye ait ortalama sıcaklık değeri ise 24,1°C olmuştur. (Cu+Zn)-Opt₃₈₄(31244) deneyleğinde 144. saate kadar artış olmuş fakat bu saatten sonra pH değeri 2,25'in altına düşme görülmüş, ortalama pH 2,36 olarak gerçekleşmiştir. Bu deneyleye ait ortalama sıcaklık değeri ise 25,2°C olmuştur. (Cu+Zn)-Opt₄₈₀(31214) deneyleğinde 192. saate kadar artış olmuş fakat bu saatten sonra pH değeri 2,25'in altına düşme görülmüş, ortalama pH 2,43 olarak gerçekleşmiştir. Bu deneyleye ait ortalama sıcaklık değeri ise 24,2°C olmuştur.

Biyoliç optimizasyon, doğrulama ve karşılaştırma deneylerinde elde edilen ortalama pH ve sıcaklık değerleri Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Biyoliç optimizasyon deneyleri pH ve sıcaklık ortalamaları

DENEY NO	ORTALAMA pH	ORTALAMA SICAKLIK (°C)	ORTALAMA H ₂ SO ₄ (ml)	ORTALAMA NaOH (ml)
11111	1,52	23,8	0,53	0
12222	1,55	23,6	1,29	0
13333	1,64	24,5	4,10	0
14444	1,61	24,6	4,40	0
21234	2,25	24,6	1,68	0,3
22143	2,23	24,7	2,09	0
23412	2,10	24,8	1,04	0
24321	2,15	23,5	1,35	0
31342	2,46	24,6	1,03	0
32431	2,44	24,6	1,08	0
33124	3,15	23,9	2,94	0
34213	3,12	25,0	2,48	0
41423	2,79	24,3	0,94	1,1
42314	3,21	24,9	1,30	0
43241	3,18	24,6	1,01	0,05
44132	3,66	25,3	1,71	0
21324	2,12	24,0	1,00	0,5
21344	2,07	25,6	0,80	0,2
41244	2,67	25,9	0,50	0,3
31234	2,51	24,1	2,40	0,3
31244	2,36	25,2	0,70	1,9
31214	2,43	24,2	1,00	0,3
SAFSU	2,14	24,8	1,14	0

4.4.2. Doğrulama deneyleri demir, bakır ve çinko verimleri

Doğrulama deneylerine ait Fe ve Cu+Zn konsantrasyon değerleri analizlerle bulunarak verimleri hesaplanmış ve beklenen değerlerle karşılaştırmaları yapılmıştır. Buna göre Taguchi Yöntemi’nde bulunan Fe-Opt₁₉₂(21324) deneyinde 192. saat sonunda bulunan değerler Çizelge 4.21’de verilmiştir. 192. saat sonunda elde edilen toplam demir konsantrasyonu 1248,55 mg/L olmuştur. Bu konsantrasyon miktarına göre elde edilen toplam demir verimi %58,2 olup, beklenen değer %60,18 ve güven aralığı %38,96-%77,46 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.21. Fe-Opt₁₉₂(21324) doğrulama deneyi konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)		
21324	20 (%4)	20 (%4)	520	2,00	120	-270		
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözüldeki Fe konsantrasyonu (mg/L)			Çözültüye geçmesi gereken toplam Fe (mg/L)	Fe VERİMİ (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOPLAM Fe		%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	18,78	993,95	1012,73	2182,96	-	46,4
	2	192	2,76	1228,48	1231,24	2182,96	38,96-77,46	56,4
2..	1	96	17,95	1003,54	1021,49	2182,96	-	46,8
	2	192	2,49	1263,37	1265,86	2182,96	38,96-77,46	60,0
ORTALAMA								
	1	96	18,37	998,75	1017,11	2182,96	-	46,6
	2	192	2,63	1245,93	1248,55	2182,96	38,96-77,46	58,2

Fe-Opt₂₈₈(21324) deneyinde 288. saat sonunda bulunan değerler Çizelge 4.22'de verilmiş ve 288. saat sonunda elde edilen toplam demir konsantrasyonu 1671,79 mg/L olmuştur. Bu konsantrasyon miktarına göre elde edilen toplam demir verimi %76,6 olup, beklenen değer %82,09 ve güven aralığı %71,15--%89,47 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.22. “Fe-Opt₂₈₈(21324) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)		
21324	20 (%4)	20 (%4)	520	2,00	120	-270		
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözüldeki Fe konsantrasyonu (mg/L)			Çözültüye geçmesi gereken toplam Fe (mg/L)	Fe VERİMİ (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOPLAM Fe		%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	21,32	882,27	903,59	2182,96	-	41,4
	2	192	1,86	1317,82	1319,68	2182,96	38,96-77,46	60,4
	3	288	1,90	1641,70	1643,60	2182,96	71,2-89,5	75,3
2-	1	96	20,15	854,84	874,99	2182,96	-	40,1
	2	192	2,43	1248,95	1251,38	2182,96	38,96-77,46	57,3
	3	288	2,19	1697,78	1699,97	2182,96	71,2-89,5	77,9
ORTALAMA								
	1	96	20,74	868,56	889,29	2182,96	-	40,8
	2	192	2,15	1283,39	1285,54	2182,96	38,96-77,46	58,9
	3	288	2,05	1669,74	1671,79	2182,96	71,2-89,5	76,6

Fe-Opt₃₈₄(21344) deneyinde 384. saat sonunda bulunan değerler Çizelge 4.23'de verilmiştir. 384. saat sonunda elde edilen toplam demir konsantrasyonu 1933,66 mg/L olmuştur. Bu konsantrasyon miktarına göre elde edilen toplam demir verimi %88,6 olup, beklenen değer %90,24 ve güven aralığı %85,28-%93,08 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.23. “Fe-Opt₃₈₄(21344) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

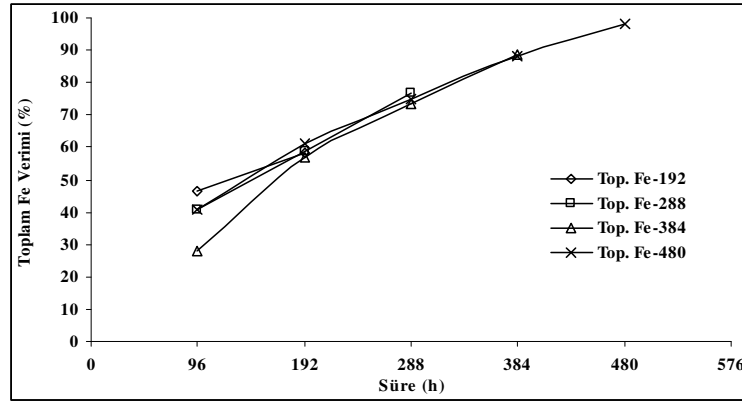
DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARİŞTİRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)		
21344	20 (%4)	20 (%4)	520	2,00	200	-270		
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözeltideki Fe konsantrasyonu (mg/L)			Çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe (mg/L)	Fe VERİMİ (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOPLAM Fe		%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	21,55	552,45	574,00	2182,96	-	26,3
	2	192	5,40	1218,57	1223,97	2182,96	-	56,1
	3	288	3,03	1607,33	1610,36	2182,96	-	73,8
	4	384	2,48	1939,21	1941,69	2182,96	85,28-93,08	88,9
2-	1	96	19,56	618,42	637,98	2182,96	-	29,2
	2	192	4,33	1259,01	1263,34	2182,96	-	57,9
	3	288	4,15	1590,88	1595,03	2182,96	-	73,1
	4	384	1,60	1924,03	1925,63	2182,96	85,28-93,08	88,2
ORTALAMA								
	1	96	20,56	585,44	605,99	2182,96	-	27,8
	2	192	4,87	1238,79	1243,66	2182,96	-	57,0
	3	288	3,59	1599,11	1602,70	2182,96	-	73,5
	4	384	2,04	1931,62	1933,66	2182,96	85,28-93,08	88,6

Fe-Opt₄₈₀(21344) deneyinde 480. saat sonunda bulunan değerler Çizelge 4.24'de verilmiştir. 480. saat sonunda elde edilen toplam demir konsantrasyonu 2136,09 mg/L olmuştur. Bu konsantrasyon miktarına göre elde edilen toplam demir verimi %97,9 olup, beklenen değer %98,73 ve güven aralığı %96,65-%98,92 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.24. “Fe-Opt₄₈₀(21344) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARİŞTİRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)		
21344	20 (%4)	20 (%4)	520	2,00	200	-270		
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözeltideki Fe konsantrasyonu (mg/L)			Çözeltiye geçmesi gereken toplam Fe (mg/L)	Fe VERİMİ (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOPLAM Fe		%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	21,32	882,27	903,59	2182,96	-	41,4
	2	192	1,86	1317,82	1319,68	2182,96	-	60,4
	3	288	1,90	1641,70	1643,60	2182,96	-	75,3
	4	384	1,42	1932,06	1933,48	2182,96	85,28-93,08	88,6
	5	480	0,17	2121,92	2122,09	2182,96	96,65-98,92	97,2
2-	1	96	22,43	855,70	878,13	2182,96	-	40,2
	2	192	8,15	1346,24	1354,39	2182,96	-	62,0
	3	288	4,06	1615,82	1619,88	2182,96	-	74,2
	4	384	3,06	1909,97	1913,03	2182,96	85,28-93,08	87,6
	5	480	0,86	2149,21	2150,07	2182,96	96,65-98,92	98,5
ORTALAMA								
	1	96	21,88	868,99	890,87	2182,96	-	40,8
	2	192	5,01	1332,03	1337,04	2182,96	-	61,2
	3	288	2,98	1628,76	1631,74	2182,96	-	74,8
	4	384	2,24	1921,02	1923,26	2182,96	85,28-93,08	88,1
	5	480	0,52	2135,57	2136,09	2182,96	96,65-98,92	97,9

Yapılan doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen demir verimlerine ait değişimler Şekil 4.29’da verilmiştir. Şekil incelendiğinde demir verimleri eğrilerinin birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. İlk 96 saatte en yüksek verimin Fe-Opt₁₉₂(21324) numaralı deneyde elde edildiği, buna karşın diğer parametrelerle yapılan doğrulama deneylerinde 96 saat sonundaki toplam demir verimlerinin daha az olduğu fakat 192. saatten sonra diğer deneylerde de verimlerin birbirine yakın değerlerde elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.29. Doğrulama deneyleri demir verimleri

(Cu+Zn)-Opt₁₉₂(41244) deneyinde 192. saat sonunda bulunan değerler Çizelge 4.25’de verilmiştir. 192. saat sonunda elde edilen toplam Cu+Zn konsantrasyonu 935,51 mg/L olmuştur. Bu konsantrasyon miktarına göre elde edilen toplam Cu+Zn verimi %44,9 olup, beklenen değer %42,57 ve güven aralığı %37,54-%47,23 hesaplanmıştır.

Çizelge 4.25. “(Cu+Zn)-Opt₁₉₂(41244) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)
31234	15 (%3)	20 (%4)	515	2,50	200	-270
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyolojik sonrası çözeltildeki (Cu+Zn) konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltiliye geçmesi gereken toplam (Cu+Zn) miktarı (mg/L)	Cu+Zn VERİMİ (%)		
1-	96	574,5	2121,80	-	-	27,0
	192	991,75	2121,80	37,54-47,23	-	46,7
2-	96	541,66	2121,80	-	-	25,5
	192	915,26	2121,80	37,54-47,23	-	43,1
ORTALAMA						
	96	558,08	2121,80	-	-	26,3
	192	935,51	2121,80	37,54-47,23	-	44,9

(Cu+Zn)-Opt₂₈₈(31234) deneyinde 288. saat sonunda toplam Cu+Zn konsantrasyonu 1382,28 mg/L olmuştur. Bu miktara göre elde edilen toplam Cu+Zn verimi %65,2 olup, beklenen değer %61,15 ve güven aralığı %51,87-%69,72 hesaplanmıştır. (Çizelge 4.26).

Çizelge 4.26. “(Cu+Zn)-Opt₂₈₈(31234) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)
31234	15 (%3)	20 (%4)	515	2,25	150	-270
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözeltideki (Cu+Zn) konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltiyeye geçmesi gereken toplam (Cu+Zn) miktarı (mg/L)	Cu+Zn VERİMİ (%)		
				%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	625,19	2121,80	-	29,5
	2	192	814,18	2121,80	-	38,4
	3	288	1380,48	2121,80	51,87-69,72	65,1
2-	1	96	592,89	2121,80	-	27,9
	2	192	875,04	2121,80	-	41,2
	3	288	1384,07	2121,80	51,87-69,72	65,2
ORTALAMA						
	1	96	609,04	2121,80	-	28,7
	2	192	844,61	2121,80	-	39,8
	3	288	1382,28	2121,80	51,87-69,72	65,2

(Cu+Zn)-Opt₃₈₄(31244) deneyinde 384. saat sonunda toplam Cu+Zn konsantrasyonu 1450,54 mg/L olmuştur. Bu miktara göre elde edilen toplam Cu+Zn verimi %68,4, beklenen değer %66,82 ve güven aralığı %63,95-%69,56 hesaplanmıştır (Çizelge 4.27).

Çizelge 4.27. “(Cu+Zn)-Opt₃₈₄(31244) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

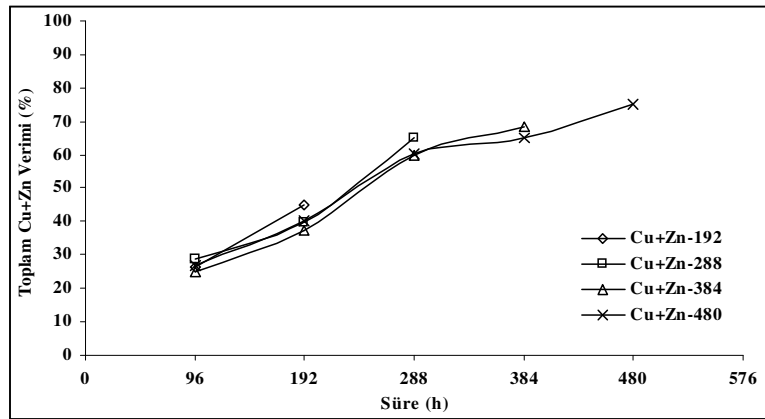
DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)
31244	15 (%3)	20 (%4)	515	2,25	200	-270
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözeltideki (Cu+Zn) konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltiyeye geçmesi gereken toplam (Cu+Zn) miktarı (mg/L)	Cu+Zn VERİMİ (%)		
				%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	489,51	2121,80	-	23,1
	2	192	766,63	2121,80	-	36,1
	3	288	1246,45	2121,80	-	58,7
	4	384	1497,41	2121,80	63,95-69,56	70,6
2-	1	96	556,73	2121,80	-	26,2
	2	192	805,44	2121,80	-	38,0
	3	288	1300,21	2121,80	-	61,3
	4	384	1403,66	2121,80	63,95-69,56	66,2
ORTALAMA						
	1	96	523,12	2121,80	-	24,7
	2	192	786,04	2121,80	-	37,1
	3	288	1273,33	2121,80	-	60,0
	4	384	1450,54	2121,80	63,95-69,56	68,4

(Cu+Zn)-Opt₄₈₀(31214) deneyinde 480. saat sonunda toplam Cu+Zn konsantrasyonu 1596,88 mg/L olmuştur. Bu miktara göre elde edilen toplam Cu+Zn verimi %75,3 olup, beklenen değer %72,36 ve güven aralığı %68,28-%76,1 hesaplanmıştır (Çizelge 4.28).

Çizelge 4.28. “(Cu+Zn)-Opt₄₈₀(31214) doğrulama deneyi” konsantrasyon ve verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)
31214	15 (%3)	20 (%4)	515	2,00	90	-270
NUMUNE NO	SÜRE (h)	Biyoliç sonrası çözeltideki (Cu+Zn) konsantrasyonu (mg/L)	Çözeltiye geçmesi gereken toplam (Cu+Zn) miktarı (mg/L)	Cu+Zn VERİMİ (%)		
				%95 Güven Aralıkları	GERÇEKLEŞEN	
1-	1	96	546,74	2121,80	-	25,8
	2	192	774,06	2121,80	-	36,5
	3	288	1300,07	2121,80	-	61,3
	4	384	1408,05	2121,80	-	66,4
	5	480	1586,00	2121,80	68,28-76,1	74,7
2-	1	96	586,85	2121,80	-	27,7
	2	192	926,43	2121,80	-	43,7
	3	288	1252,95	2121,80	-	59,1
	4	384	1357,28	2121,80	-	64,0
	5	480	1607,76	2121,80	68,28-76,1	75,8
ORTALAMA						
	1	96	566,80	2121,80	-	26,8
	2	192	850,25	2121,80	-	40,1
	3	288	1276,51	2121,80	-	60,2
	4	384	1382,67	2121,80	-	65,2
	5	480	1596,88	2121,80	68,28-76,1	75,3

Yapılan doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen bakır+çinko verimlerine ait değişimler Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde demir verimleri eğrilerinin birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. İlk 96 saatte en yüksek verimin Fe-Opt₁₉₂(21324) numaralı deneyde elde edildiği, buna karşın diğer parametrelerle yapılan doğrulama deneylerinde 96 saat sonundaki toplam demir verimlerinin daha az olduğu fakat 192. saatten sonra diğer deneylerde de verimlerin birbirine yakın değerlerde elde edildiği görülmektedir.

**Şekil 4.30.** Doğrulama deneyleri Cu+Zn verimleri

4.5. Biyoliç Deneylerinde Bulunan Fe ve Cu+Zn Verimleri ile Safsu Deneyinin Karşılaştırılması

Yapılan doğrulama deneyleri ve optimizasyon deneyleri ile karşılaştırılması açısından biyoliç işleminde kullanılan 9K* besiyeri yerine safsu kullanılarak karşılaştırma deneyleri yapılmıştır. Safsu ile yapılan karşılaştırma deneylerinde en yüksek verimlerin elde edildiği parametrelerden seçilen pH=2,00, 20 g cevher, 120 rpm karıştırma hızı ve -270 mesh tane boyutu kullanılmıştır. Deney sonunda ortalama pH 2,14 olarak gerçekleşmiş ve pH artışları en fazla 2,36 değerine kadar çıkmış fakat herhangi bir düşüş kaydedilmemiştir. Bu deneylerde elde edilen ortalama sıcaklık ise 24,8 °C olmuştur. Safsu ile yapılan liç deneylerinde 384. saate kadar Fe(III) konsantrasyonu saptanmamış fakat Fe(II) konsantrasyonu, bu saate kadar artış göstermiştir. 384. saatten sonra Fe(II) konsantrasyonları azalırken Fe(III) konsantrasyonları artarak 480 saat sonunda ortalama 383,95 mg/L ye ulaşarak %18,5 Fe verimi ancak elde edilebilmiştir. Cu+Zn konsantrasyonları ise 384. saatten sonra ortalama 381,24 mg/L seviyelerinde saptanmış ve Cu+Zn verimi %12,1 olarak gerçekleşmiştir (EK 2.17). Karşılaştırma deneylerinde elde edilen sonuçlara göre, safsu ile yapılan deneylerde optimum parametreler kullanılmasına rağmen Fe, Cu ve Zn verimleri %20'nin altında kalmıştır.

5. SONUÇ

Biyoliç, sadece değerli metallerin geri kazanımı için bakterilerin yeteneklerinden faydalanılmasıyla göz önüne alınmamakta, ucuz ve çevre dostu prosesler olmasıyla da ilgi çekmektedir. Metal cevherlerinin kaynaklarının sınırlı olması ve bir gün biteceği de bir gerçektir. Bu proseslerle atık durumdaki cevherlerin dahi işlenerek ekonomilere katkıda bulunulabilecektir. Doğada bol miktarda bulunan ve tükenme ihtimalinin olmadığı mikroorganizmalarla bu proseslerin çalıştırılabilmesi açısından geleceğin teknolojileri arasında gösterilmektedir.

Biyoliç deneylerinde kullanılması amacıyla, maden atıksularından alınan numunelerle *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi elde edilmiştir. Modifiye 9K₃₃ ortamlarında, genellikle 4-5. gün sonunda adaptasyon süresini tamamladıkları ve renk değişimlerinin başladığı ve 10 ila 11. gün sonunda yapılan mikroskopik gözlemler ve bakteri sayımlarıyla maksimum popülasyona ulaştıkları belirlenmiştir. 19. kültürleme sonunda elde edilen *r4A1FC2B3* şuşların mikroskopik incelemeleri yapılarak, morfolojik ve fizyolojik karakteristikleri belirlenerek bakterinin *Thiobacillus ferrooxidans* türü olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen şuşlar, bakteri sayımı neticesinde yaklaşık 2×10^6 bakteri/ml miktarına 10-11. gün sonunda ulaştıkları belirlenmiştir. Ayrıca katı ve sıvı ortamda izole edilen bakterilerin tek çubuklu hücreler oldukları ve bunlar dışında herhangi bir mikroorganizma olmadığı gözlenmiştir.

Biyoliç deneylerinde kullanılacak parametrelerin (maliyet hariç) optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla "Taguchi Yöntemi" kullanılarak, 192. saatte demir için optimum parametreler pH; 2,00, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;120 rpm olarak bulunmuştur. Cu+Zn için optimum parametreler ise, pH; 2,50, aşı hacmi; %3 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı; 200 rpm olacağı bulunmuştur. 288. saatte Fe için optimum parametreler pH; 2,00, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;120 rpm, Cu+Zn için optimum parametreler ise, pH; 2,25, aşı hacmi; %3 (v/v), pülp yoğunluğu;%4 (w/v), tane boyutu;-270 mesh, karıştırma hızı; 150

rpm olacağı bulunmuştur. 384. saatte Fe için optimum parametreler pH; 2,00, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;200 rpm, Cu+Zn için optimum parametreler ise, pH; 2,25, aşı hacmi; %3 (v/v), pülp yoğunluğu;%4 (w/v), tane boyutu;-270 mesh, karıştırma hızı; 200 rpm olacağı bulunmuştur. 480. saatte Fe için optimum parametreler pH; 2,00, aşı hacmi; %4 (v/v), pülp yoğunluğu; %4 (w/v), tane boyutu; -270 mesh, karıştırma hızı;200 rpm, Cu+Zn için optimum parametreler ise, pH; 2,25, aşı hacmi; %3 (v/v), pülp yoğunluğu;%4 (w/v), tane boyutu;-270 mesh, karıştırma hızı; 120 rpm olacağı bulunmuştur.

Taguchi yöntemi ile yapılan deneylerle bulunan optimum parametrelerin yapılan doğrulama deneylerinde beklenen değerlere yakın değerler elde edilmiştir. Buna göre 192. saatte toplam demir verimi için beklenen ortalama değer %60,18 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %58,2 olarak gerçekleşmiştir. 192. saatte Cu+Zn verimi için beklenen ortalama değer %42,57 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %44,9 olarak gerçekleşmiştir. 288. saatte toplam demir verimi için beklenen ortalama değer %82,09 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %76,6 olarak gerçekleşmiştir. 288. saatte Cu+Zn verimi için beklenen ortalama değer %61,15 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %65,2 olarak gerçekleşmiştir. 384. saatte toplam demir verimi için beklenen ortalama değer %90,24 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %88,6 olarak gerçekleşmiştir. 384. saatte Cu+Zn verimi için beklenen ortalama değer %66,82 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama 68,4 olarak gerçekleşmiştir. 480. saatte toplam demir verimi için beklenen ortalama değer %98,73 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer %97,9 olarak gerçekleşmiştir. 480. saatte Cu+Zn verimi için beklenen ortalama değer %72,36 iken doğrulama deneylerinde bulunan değer ortalama %75,3 olarak gerçekleşmiştir. Böylece Taguchi Yöntemi'nin biyoliç sistemlerine başarıyla uygulanabileceği belirlenmiştir. Taguchi Yöntemi ile yapılan optimizasyon deneylerinin güvenilirlik sınırının %95 olduğu da hesaplanmıştır. Doğrulama deneyleri sonunda elde edilen verimler hesaplanan güven aralıkları sınırları içerisinde kalmıştır. Sadece 192. saat için hesaplanan güven aralığı %38,96 ile %77,46 arasında bulunmuş, bunun sebebi de bakterinin adaptasyon süresinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bakteri adaptasyon

süresini aştıktan sonra elde edilen verimler deneyler sonunda güven aralıklarına çok yakın değerlerde sonuçlanmıştır. Bu da biyoliç işlemlerinde Taguchi Yönteminin güvenli olduğu sonucunu ortaya koymuştur.

Tüm deneylerde 96 saat boyunca pH yükselmeleri gözlenmiştir. Bunun nedeni, bakterinin biyoliç ortamına ve cevhere adaptasyon süresinden dolayıdır. Bu adaptasyon süresi tamamlandıktan sonra oksidasyonun başladığı ve pH'nın normal sınırlar içinde değişime devam ettiği belirlenmiştir. Birkaç deneyde ise pH düşüşleri görülmüştür. Azalmanın olduğu deneyler incelendiğinde Fe, Cu ve Zn verimlerinin bu pH düşüşlerinin olduğu deneylerde en yüksek seviyelere ulaştığı anlaşılmıştır. Bu da oksidasyonun hemen hemen tamamlandığı biyoliç işlemi, bakterinin yeterli Fe(II) ve Fe(III) konsantrasyonu ya da sülfür bulamadığı anlamına gelmektedir. Biyoliç optimizasyon deneylerinde Fe(II) konsantrasyonlarının genellikle 288. saate kadar artıp, daha sonra düşmeye başladığı belirlenmiştir. Bu süre ve Fe(II) konsantrasyon değişimleri deneylerde kullanılan parametrelere bağlı olarak değişiklikler göstermekte fakat genel anlamda önce "artış" sonra "azalış" eğrileri vermektedir. Fe(III) konsantrasyonları ise, genelde bakterilerin adaptasyon süresince (ilk 96 saat) az bir artış göstermekte ve adaptasyon süresi tamamlandıktan sonra konsantrasyonlardaki artış hızlanmaktadır. Tüm deneylerde Fe(III) konsantrasyon artışları doğrusal bir artış sergilemiştir.

Yapılan biyoliç optimizasyon deneylerinde kullanılan parametrelerin Fe ve Cu+Zn verimlerine etkileri ise şöyle gözlenmiştir. Öncelikle dört farklı pH değerinde yapılan gözlemler sonucunda en düşük verimler pH=1,50 de elde edilirken maksimum verimler pH=2,00 değerinde elde edilmiş ve pH ile Fe ve (Cu+Zn) verimleri arasında doğru orantı görülmektedir. pH değeri arttıkça metal verimi artmakta fakat 2,00 değerinden sonra düşüş eğilimine girmektedir. Ayrıca pH yükselmelerinde jarosit oluşumlarının da etkili olduğu gözlenmiştir.

Diğer bir parametre olan pülp yoğunluğunda ise deney sonuçları göstermiştir ki, demir ve (Cu+Zn) ekstraksiyonları pülp yoğunluğu artışıyla azalmaktadır. Bu da muhtemelen

yüksek pülp yoğunluğundaki oksijenin daha düşük oluşu ve düşük pülp yoğunluklarına nazaran daha fazla toksik madde ihtiva edebileceğinden kaynaklanmaktadır. Yüksek pülp yoğunluklarında bakteriyel büyüme hızı da azalmaktadır.

Biyoliç deneylerinde planlanan aşı miktarları ile yapılan deneyler neticesinde şu sonuçlara varılmıştır. En yüksek Fe ve (Cu+Zn) verimleri %2 (v/v) ve %3 (v/v) lük aşı miktarlarında elde edilmiştir. En düşük verimler ise, birbirine çok yakın olmakla birlikte diğer oranlarda elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür ki, mikroorganizmalar yeni bir ortama geldiklerinde bir alışma devresi geçirdikten sonra faaliyete geçmektedir. Bu süre kimyasal reaksiyon süresi içinde olmayıp, alışma devresi olarak da düşünülmekte ve bakır-kurşun matı için 5-11 gün arasında değişmektedir. Deneylerde de görülmektedir ki, ilk 96 saat alışma süresi olmakta, kullanılan bakteri bu süre içerisinde kimyasal reaksiyona katkı yapmamakta, 96 saat sonunda faaliyete geçerek oksidasyon hızını artırmaktadır.

Biyoliç deneylerinde kullanılan dört farklı boyuta göre yapılan deneylerin hemen hemen tamamında -270 mesh'lik tane boyutunda en yüksek verimler elde edilmiş, bunun aksine en düşük verimler +120 mesh boyutunda elde edilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe özellikle Cu kazanımı artmaktadır. Bu durum muhtemelen bakteriyel tutunma yüzeyinin, düşük tane boyutunda arttığından kaynaklanmaktadır. Genel olarak tane boyutu düştükçe oksidasyon hızı artmaktadır. Tanelerin (sülfür tanelerinin) boyutunun mümkün olduğunca azaltılmasıyla, en yüksek hıza ve metal kazanımına ulaşılması açısından önemli olduğu belirlenmiştir.

Biyoliç deneyleri ile kıyaslamak için modifiye 9K* besiyeri ve bakteri kullanılmayıp solüsyon olarak sadece safsu kullanılan karşılaştırma deneylerinde ise, 480 saat sonunda %17 Fe verimi ve %12 (Cu+Zn) verimleri elde edilmiştir. Buna göre de, biyoliç işlemlerinde 480 saat sonunda %100'e varan Fe ve %75'lere varan Cu+Zn ekstraksiyonlarına kıyasla, safsu deneylerinde yaklaşık 5 kat daha düşük verimler elde edilmiştir.

Sonuç olarak biyoliç, cevherlerden bakır, altın veya uranyum gibi mineralleri kazanmak için kullanılan etkili bir teknik olup, son yıllardaki çalışmalar sonucunda yüksek tenörlü sülfürlü cevher ve konsantrelere, bunun yanında düşük tenörlü cevherlerin tenörlerinin yükseltilmesinde başarıyla ve çevreye zarar vermeden uygulanabilmektedir. Bu yöntemle duyulan endüstriyel ilgi, bu proseslerin düşük tenörlü kaynaklardan klasik metalürjik ergitme yöntemleri ile elde edilecek üretim maliyetinin yaklaşık üçte biri ile yarısı gibi bir maliyetle, çevreyi kirletmeden metal üretilebileceği gerçeği ile yönlendirilmektedir. Ayrıca ülkemizdeki düşük tenörlü altın, gümüş ve bakır gibi cevherlerin ekonomiye çevresel bir yaklaşımla kazandırılması açısından önemlidir. Canlı sistemlerinin seçici uygulaması, işgücünden azalma, üretimin artması ve teknolojik ilerleme şansı da sunmaktadır.

Biyoliç uygulanan cevherde çok ince boyutta pirit gibi sülfürlü mineraller içinde kapanımlar şeklinde bulunan altın ve gümüş kapsüllerinin pirit oksidasyonu gerçekleştirilerek serbestleştirilmesi ve dolayısıyla daha az siyanür tüketimi ile Au ve Ag kazanımlarının elde edilebileceği ve çevreye verilen zararın daha az olacağı sonucuna da varılmıştır. Yapılan bu çalışmada, sülfürlü cevher yataklarının atıksularından alınan numunelerle üretilip geliştirilen *Thiobacillus ferrooxidans* türü bakterilerle, kompleks sülfürlü cevherlere biyoliç işlemi uygulanmış, biyoliç deneylerinde kullanılan parametrelerin optimizasyonu ve demir, bakır ve çinko verimlerine etkileri incelenerek gerçekleştirilmiş ve cevherde bulunan demirin neredeyse tamamı, bakır ve çinkonun ise %75'e varan kısmı çözündürülerek çözeltiliye başarıyla alınmıştır. Dolayısıyla üretimi yapılan sülfürlü cevherlerde biyoliçin başarıyla uygulanarak metal ekstraksiyonunun başarılıacağı ortaya konmuştur. Biyoliç işleminde en etkili parametrelerle etkisiz parametreler ortaya çıkarılarak optimum parametre bulunmasında Taguchi Yönteminin güvenilirliği de belirlenmiştir. Yine biyoliç işlemi uygulanan sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinin düşük tenörlü cevherlerde uygulanabileceği ve başarıyla demirin çözündürülerek, bakır ve çinkonun çözeltiliye alınabileceği ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- Acevedo, F., 2002. Present and future of bioleaching in developing countries, Biotechnology issues for developing countries, EJB Electronic Journal of Biotechnology ISSN:0717-3458, © 2002 by Universidad Católica de Valparaiso-Chile, Vol.5, No.2.
- Akçıl, A. ve Çiftçi, H., 2003. Küre piritli bakır cevherinin liçinde sülfür ve demir oksidasyonu yapan bakterilerin metal kazanımına etkisi, Yerbilimleri, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni, 28, 145-154.
- Akçıl, A. ve Çiftçi, H., 2003. Metal kazanımında bakteriyel liç mekanizmaları, Madencilik, cilt 45, sayı 4, 19-27.
- Altun, Y., 1976. Rize-Çayeli Madenköy 1 sahasının jeoloji etüdü raporu. M.T.A. *Rap.*, no. 4987 (yayınlanmamış), Ankara.
- Anonymous (a), 2005; <http://www.bhpbilliton.com>
- Anonymous (b), 2005; “Technical Summary of Bioleaching and BacTech Processing”, <http://www.bactech.com>
- Anonymous (c), 2005. <http://www.geobiotics.com>
- Anonymous (d), 2004 www.about.com, [http : // experts. about. Com / e / b / bi / Bioleaching.htm](http://experts.about.com/e/b/bi/Bioleaching.htm)), (12,07,2004)
- Aswegan, P.C. and Marais, H.J., 1999. “Advances in the Application of the BIOX Process for Refractory Gold Ores”, Minerals and Metallurgical Processing, Vol.16, No.4, November 1999, 61–68.
- Balcı, N.Ç., Yavuz, F. ve Mandernack, K., 2006. Piritin oksitlenmesi sonucu oluşan sülfatın izotop (O,S) değerlerinin incelenmesi, İ.T.Ü dergisi/d, mühendislik, cilt:5, sayı:2, kısım:2, 59-67.
- Baykal, F., (1949). Of-Rize-Pazar kıyı dağları hakkında rapor. M.T.A. *Rapor* no. 2198 (yayınlanmamış), Ankara.
- Baynal, K., 2005, Çok yanıtli kalite karakteristiklerinin eş zamanlı eniyilenmesinde Taguchi yöntem ve otomotiv endüstrisinde bir uygulama. Endüstri Mühendisliği Dergisi, Cilt.16, Sayı 2, 2-8.
- Berry, V.K. and Murr, L. E., 1978. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena, Academic Pres, New York, USA, p.103.
- Bosecker K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, FEMS Microbiology Reviews, 20, 591-604.
- Brandl H., 2001 Microbial leaching of metals. In: Rehm H.J. (ed.) Biotechnology, Vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 191-224. <http://www.wiley-vch.de/books/bitech/pdf/v10bran.pdf>.

- Brierly, J.A. and Brierly, C. L., 1973. A chemoautotrophic microorganism isolated from an acid hot spring. *Can. J. Microbiol.* 19, 183-188.
- Brierly, J.A. ve Hill D.L. 1993; U.S. Patent No.5,246,486. 21 September.
- Brierly, J.A. ve Hill D.L. 1994; U.S. Patent No.5,332,559. 26 July.
- Brierley L.C., 1995. "Bacterial oxidation: master key to unlock refractory gold ores?", *Engineering & Mining Journal*, May 1995.
- Brierly, J.A. and Hill D.L. 1998; U.S. Patent No.5,834,292. 10 November.
- Brierley L.C. and Briggs A.P., 2002. "Selection and Sizing of Biooxidation Equipment and Circuits", *Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control*, Edited by Andrew L. Mular, Doug N. Halbe, Derek J., published by SME.
- Can, M., 1974. Artvin F45-c4 paftasının jeoloji etüdü raporu. *M.T.A. Rap.*, no. E475 (yayınlanmamış), Ankara.
- Christine, L.C., Thiobacillus: A microbial Miner, *Environmental Microbiology Experiments for middle and high school*, skyline College, (<http://www.smccd.net/accounts/case/envmic/thiobacillus.html>), (11,01,2005).
- Colmer, A.R. and Hinkle, M.E., 1947. the role of microorganisms in acid mine drainage; a preliminary report. *Science*, 106, 253-256.
- Colmer, A.R., Temple, K.L. and Hinkle, M.E., 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acidic drainage of some bituminous coal mines. *Appl. Microbiol.*, 59, 317-328.
- Crundwell, F. K., 1988. *Hydrometallurgy*, 21, 155.
- Crundwell, F. K., Holmes, P. and Harvey, P., 1996. in: Woods, R., Doyle, F.M., Richardson, P. (Eds.), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing; Proceedings*, vol. 96-6, The Electrochemical Society, Pennington, NJ.
- Curreli, L., Loj, G., Peretti, R., Rossi, G., Trois, P. and Zucca, A., 1997. Gold recovery enhancement from complex sulphide ores through combined bioleaching and cyanidation, *Minerals Engineering*, Vol.10, No.6, pp.567-576.
- Çelik, H., 2005. Refrakter altın cevherlerinin/konsantrelerinin ön iyileştirilmesinde biyooksidasyon yönteminin kullanılması, *Madencilik*, cilt 44, sayı 3, 35-46.
- Çoğulu, E., (1970). Gümüşhane ve Rize granitik plutonlarının mukayeseli petrolojik ve jeokronometrik etüdü. İ.T. Ü. *Maden Fakültesi Yayınl.*, İstanbul.
- Çopur, M., Özmetin, C., Özmetin, E. ve Kocakerim, M.M., 2004. Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions, *Chemical Engineering and processing*, 43, 1007-1014.
- Daoud, J. and Karamanov, D., 2006. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals and Engineering*, 19, 960-967.

- Das, T., Panchanadikar, V. V. and Roy Chaudhury G., 1998. Short communication: Bio-oxidation of iron using *Thiobacillus ferrooxidans*, World Journal of Microbiology & Biotechnology, Vol.14, 297-298.
- Deng T.L., Liao M.X., Wang M.H., Chen Y.W. and Belzile N., 2000. "Investigation of Accelerating Parameters for the Biooxidation of Low Grade Refractory Gold Ores", Minerals Engineering, 13, (14-15), 1543-1553.
- Dutrizac, J.E., 1989. Can. Metal. Q., 28 (4), 337-344.
- Dziurla, M. A., Achouak, B. T., Lam, B. T., Heulin, T. and Berthelin, J., 1998. Appl. Environ. Microbiol. 64, 2937.
- Ehrlich, H. L., 1999. Past, present and future of biohydrometallurgy. In: Amils, R., Ballester, A., editors. Biohydrometallurgy – and – the – environmenr toward the mining of the 21st century PT-A, vol.9, New York: Willey, pp.51-60.
- Erentöz, C. ve Ketin, İ., (1962). 1:500 000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritası. M.T.A. Yayınl., Ankara.
- Espejo, R.T., Escobar, B., Jedlicki, E., Uribe, P. and Badilla-Ohlbaum, R., 1988. Oxidation of ferrous iron and elemental sulfur by *Thiobacillus ferrooxidans*, Applied and Environmental Microbiology, Vol.54, No.7, p.1694-1699.
- Fowler, T.A. and Crundwell, F.K., 1998. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism. Appl. Environ. Microbiol, Vol.64, 3570-3575.
- Fowler, T.A. and Crundwell, F.K., 1999. Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentrations of ferrous ions. Appl. Environ. Microbiol, Vol.65, 5285-5292.
- Gilbertson, B.P., 2000. Creating value through innovation: Biotechnology in mining, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Vol.109, No.2, 61-67.
- Groudev, S. N., Spasova, I. I. and Ivanov, I. M., 1996. Two-stage microbial leaching of a refractory gold-bearing pyrite ore, Minerals Engineering, Vol.9, No.7, pp.707-713.
- Gupta, A., Birendra, K. and Mishra, R., 2003. Study on the recovery of zinc from Moore cake: a biotechnological approach, Minerals Engineering, 16, 41-43.
- Gülensoy, H., 1984. Kompleksometrenin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar, İstanbul, 1984.
- Gümüüş, A., 1970. Türkiye Metalojenisi, 1:2 500 000 ölçekli Türkiye Metalojenik Haritasının izahı. M.T.A. Yayınl., no. 144, Ankara.
- Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Petres, E. and King, J.A., 1995. Hydrometallurgy, 39, 25.
- Hallberg, K.B. and Lindström, E.B., 1994. Characterization of *Thiobacillus caldus*, sp. Nov., a moderately thermophilic acidophile, Microbiology, 140, 3451-3456.

- Hansford, G.S. and Vargas, T., 2001. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes, *Hydrometallurgy*, 59, 135-145.
- Harvey T.J., Van Der Merwe W. and Afewu K., 2002. "The Application of the Geocoat Biooxidation Technology for the Treatment of Sphalerite at Kumba Resources' Rosh Pinah Mine", *Minerals Engineering*, 15, (8), 823-829.
- Helle, U. and Onken, U., 1987. "Continous Bacterial Leaching of a Pyritic Flotation Concentrate by Mixed Cultures", *Biohydrometallurgy*.
- Holder N, Stanek T. and Todd H., 2002. "Types of Bioleaching Tecnologies Available", <http://www.infomine.com>.
- Huber, H. and Stetter, , K.O., 1989. *Thiobacillus prosperus* sp. nov. represents a new group of halotolerant metal-mobilizing bacteria isolated from a mine geothermal environment. *Arch. Microbiol.*, 151, 479-485.
- Karavaiko, G.L., Golovacheva, R.S. Pivovarova, T.A., Tzaplina, I.A. and Vartanjan, N.S., 1988. Thermophilic bacteria of the genus *Sulfolobus*. In: *Biohydrometallurgy*, pp. 29-41. Science and Technology Letters, Kew.
- Kawabe, Y., Suto, K., Inoue, C. and Chida, T., 1999. Enhancement of the specific growth rate of *Thiobacillus ferrooxidans* by diatomaceous earth, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol.88, No.4, 374-379.
- Kinsel, N. A., 1960. New sulfur oxidizing iron bacterium: *Ferrobacillus sulfooxidans* sp. n. *J. Bacteriol.* 80, 628-632.
- Lacey, D. T. and Lawson, F., 1970. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioeng.* 12, 29-50.
- Lavalle, L., Chiacchiarini, P., Pogliani, C. and Donati, E., 2005. Isolation and characterization of acidophilic bacteria from Patagonia, Argentina, *Process Biochemistry*, 40, 1095-1099.
- Leathen, W.W., Kinsel, N.A. and Sr. Braley, S.A., 1956. *Ferrobacillus ferrooxidans*: a chemosynthetic autotrophic bacterium, *J. Bacteriol.*, 72, 700-704.
- Leduc, L.G. and Ferroni, G.D., 1994. The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, *FEMS Microbiol. Rev.*, 14, 103-120.
- Luther, G.W., 1987. III. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3193.
- Mado, H., 1973. «Çayeli tipi» bakır-kurşun-çinko yatağı. M.T.A. *Kütüphane*, no. 434 (228) / M 1834, Ankara.
- Manning, H.L., 1975. New medium for isolating iron-oxidizing and heterotrophic acidophilic bacteria from acid mine drainage, *Applied Microbiology*, Vol.30, No.6, 1010-1016.
- Mason, L. J. and Rice, N. M., 2002. The adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* for the treatment of nickel-iron sulphide concentrates, *Minerals Engineering*, V.15, N.11, pp.795-808.

- Näveke, R., 1986. Bacterial leaching of ores and other materials, Institut für Mikrobiologie, Technische Universität,
- Nebioğlu, T.Y., 1975. Rize-Çayeli-Madenköy 1 sahasındaki bakır yatağına ait sonuç raporu. M.T.A. Rap., no.5766 (yayınlanmamış), Ankara.
- Nestor, D., Valdivia, U. and Chaves, A.P., 2001. Mechanisms of bioleaching of a refractory mineral of gold with *Thiobacillus ferrooxidans*, Int. J. Miner. Process., 62, 187-198.
- Norris, P. R. and Parrott, L., 1986. High temperature, mineral concentrate dissolution with *Sulfolobus*. In: Fundamental and Applied Biohydrometallurgy, pp. 355-365, Elsevier, Amsterdam.
- Ovalıoğlu, İ., 1971. Çayeli-Madenköy 1 sahası jeolojik raporu.
- Qui, M., Wang, G., Zhang, W. and Xiong, S., 2006. Optimizing conditions for bacterial leaching of copper from discarded mines, Journal of University of Science and Technology Beijing, Vol.13, N.2, pp.108-111.
- Pekdemir, T., Keskinler, B., Yıldız, E. and Akay, G., 2003, Process intensification in wastewater treatment; ferrous iron removal by a sustainable membrane bioreactor system, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78: 73-780.
- Rawlings, D.E., Dew, D. and Plessis, C., 2003, Biomineralization of metal-containing ores and concentrates, TRENDS in Biotechnology, Vol.21, No.1, 38-44.
- Rawlings, D.E., Tributsch H. and Hansford G.S. 1999. "Reasons why Leptospirillum like Species Rather than Thiobacillus Ferrooxidans are the Dominant Iron Oxidizing Bacteria in many Commercial Processes for the Biooxidation of Phrite and Related Ores", Microbiology 145:5.
- Rojas, J., Giersig, H. and Tributsch, H., 1996, Fuel, 75, 923-930.
- Rojas, J., Giersig, H. and Tributsch, H., 1995, Arch. Microbiol., 163, 352-356.
- Rubio, A. and Frutos, F.J.G., 2002. Bioleaching capacity of an extremely thermophilic culture for chalcopyritic materials, Minerals Engineering, 15, 689-694.
- Sadowski, Z., Jazdyk, E. and Karas, H., 2003. Bioleaching of copper ore flotation concentrates, Minerals Engineering, 16, 51-53.
- Samtaş, G. ve Gülesin, M., 2005. Tolerans analiz yöntemleri ve Mak-tol tolerans analiz sistemi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 20, No 1, 85-93.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G. and Schippers, A., 2001. (Bio) chemistry of bacterial leaching –direct vs. indirect bioleaching, Hydrometallurgy, 59, 159-175.
- Sand, W., Gehrke, T., Haiimann, R. and Schippers, A., 1995. Sulfur chemistry, biofilm and the (in)direct attack mechanism – a critical evaluation of bacterial leaching, Appl. Microbiol. Biotechnol., 43, 961-966.

- Sand, W., Gehrke, T., Haiimann, R. and Schippers, A., 1996. Towards a novel bioleaching mechanism. In: Third International Conference on Minerals Bioprocessing and Biorecovery/Bioremediation in Mining., Aug. 25-30, Big Sky, MT (in press).
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.G. and Schippers, A., 1999. Direct versus indirect bioleaching. In: Amils R, Ballester A, editors. Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century- PT-A-1999, vol.9, New York: Wiley, 27-49.
- Sawa, T. ve Hamamcıoğlu, A., 1970. Gelişen yeni görüşlerin ışığı altında Karadeniz bölgesinin bakır-çinko-kurşun yatakları. M.M.O. *Yayınl.*, Ankara.
- Schippers, A., Jozsa, P.G. and Sand, W., 1996. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 3424.
- Schippers, A. and Sand, W., 1999. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 319.
- Seifelnassr, A. A. and Abouzeid, A. Z. M., 2000. New trends in mineral processing: Exploitation of bacterial activities, *Ore Dressing*, 4, 17-41.
- Shuey, S.A., 1999. "Bioleaching: The Next Era in Refractory Mineral Processing." Cover Feature, *Engineering & Mining Journal*, Vol. 200, No. 5, May 1999, pp. 16A-16D, 16BB-16LL; *Engineering & Mining Journal China*, Vol. 1, No. 2, November 1999, pp. 30-33.
- Silverman, M. P. and Lundgren, D. G., 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*, I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields, *J. Bacteriol.*, 77, 642-647.
- Spencer, P.A., 2001. Influence of bacterial culture selection on the operation of a plant treating refractory gold ore, *Int. J. Miner. Process*, 62, 217-229.
- Studel, R., 1996. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1417.
- Suzuki, I., 2001. Microbial leaching of metals from sulfide minerals: research review paper, *Biotechnology Advances*, 19, 119-132.
- Tipre, D.R and Dave, S.R., 2004. Bioleaching process for Cu-Pb-Zn bulk concentrate at high pulp density, *Hydrometallurgy*, 75, 37-43.
- Torma, A.E., 1971. Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Rev. Can. Biol.*, 30, 209-216.
- Torma, A.E., 1977. The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes. *Adv. Biochem. Eng.*, 6, 1-37.
- Torma, A.E., 1991. hydrometallurgy and electrometallurgy of copper, in: W.C, D.J. Kemp, G.E. Lagos (Eds), Pergamon, Newyork, p.73.
- Tributsch, H., 1999. Direct versus indirect bioleaching. In: Amils R, Ballester A, editors. Biohydrometallurgy – and – the – environmenr toward the mining of the 21st century PT-A, vol.9, New York: Willey, pp.51-60.
- Tributsch, H., 2001. Direct versus indirect bioleaching. *Hhydrometallurgy*, 59, 177-185.

- Tuovinen, O. H. and Kelly, D. P., 1973. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers and comparison with CO₂ fixation and iron oxidation as measures of growth. Arch. Microbiol. 88, 285-298.
- Turhan, K., 1969. Madenköy sahasının jeolojik raporu. M.T.A. Rop., no. 4591 (yayınlanmamış), Ankara.
- Turgay, I., 1969. Çayeli-Madenköy bakır aramaları 'induced polarisation' etüdü. M.T.A. Rop., no. 4173 (yayınlanmamış), Ankara.
- Ubal dini, S., Vegliò, F., Toro, L. and Abbruzzese, C., 1997. Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding, Int. J. Miner. Process. 52, 65-80.
- Ubal dini, S., Vegliò, F., Beolchini, F., Toro, L. and Abbruzzese, C., 2000. Gold recovery from a refractory pyrrhotite ore by biooxidation, Int. J. Miner. Process. 60, 247-262.
- Ulu, E. ve Kumru, C., 2002. Yomra Cu-Zn cevheri üzerinde yapılan zenginleştirme ve ön teknolojik değerlendirme çalışmaları, Rapor-1, Ankara.
- Vaughan, D.J. and Craig, J.R., 1978. Mineral Chemistry of Metal Sulfides, Cambridge University Pres, Cambridge, USA.
- Vujanovic, V., 1974. Doğu Karadeniz bölgesi kıyı kesiminde bulunan sülfür maden yataklarının mineraloji, parajenez ve köken özellikleri. M.T.A. Derg., no. 82, Ankara.
- Waksman, S.A. and Joffe, I.S., 1922. Micro-organisms concerned with the oxidation of sulphur in soil. II. *Thiobacillus thiooxidans*, a new sulphur oxidising organism isolated from the soil, J. Bacteriol., 7, 239-256.
- Wijkerslooth, P. de 1946. Karadeniz doğu sahilleri cevher bölgesi ve bilhassa Kuvarshan bakır yatakları (Vilâyet-Çoruh) hakkında bazı malûmat, M.T.A. Mecm., no. 1/35, Ankara.
- Witne, J.Y. and Phillips, C.V., 2001. Bioleaching of OK TEDI copper concentrate in oxygen -and carbon dioxide- enriched air, Minerals Engineering, Vol.14, No.1, pp.25-48.
- Wood, T.A., Murray, K.R. and Burgess, J.G., 2001, Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans* cells immobilized on sand for the purpose of treating acid mine-drainage, App. Microbiol. Biotechnol., 56, 560-565.

EKLER

EK 1 Bakteri izolasyon işleminde elde edilen şuşların soy çizelgeleri

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı		A	22	2,5	135	28
	1	<i>a</i>	A ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>a</i>	A ₂	14	2,5	115	26
	3	<i>a1</i>	A ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		B	22	2,5	135	28
	1	<i>b</i>	B ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>b</i>	B ₂	14	2,5	115	26
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı	<i>c</i>	C	22	2,5	135	28
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı	<i>d</i>	D	22	2,5	135	28
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı	<i>e</i>	E	22	2,5	135	28
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		F	22	2,5	135	28
	1	<i>f</i>	F ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>f</i>	F ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>f1</i>	F ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>f1</i>	F ₄	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>f2</i>	F ₅	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>f3</i>	F ₆	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>f4</i>	F ₇	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>f4</i>	F ₈	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>f5</i>	F ₉	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>f5</i>	F ₁₀	19	2,05	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		G	22	2,5	135	28
	1	<i>g</i>	G ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>g</i>	G ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		H	22	2,5	135	28
	1	<i>h</i>	H ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>h</i>	H ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı	<i>i</i>	I	22	2,5	135	28
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		J	22	2,5	135	28
	1	<i>j</i>	J ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>j</i>	J ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>j1</i>	J ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>j1</i>	J ₄	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>j2</i>	J ₅	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>j3</i>	J ₆	17	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		J	22	2,5	135	28
	1	<i>j</i>	J ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>j</i>	J ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>j1</i>	J ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>j1</i>	J ₄	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>j2</i>	J ₅	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>j3</i>	J ₆	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>j4A</i>	J ₇	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>j4A</i>	J ₈	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>j4A1</i>	J ₉	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>j4A2</i>	J ₁₀	19	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>j4A3</i>	J ₁₁	24	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>j4A4</i>	J ₁₂	23	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı		J	22	2,5	135	28
	1	<i>j</i>	J ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>j</i>	J ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>j1</i>	J ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>j1</i>	J ₄	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>j2</i>	J ₅	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>j3</i>	J ₆	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>j4B</i>	J ₁₃	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>j4B</i>	J ₁₄	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>j4B1</i>	J ₁₅	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>j4B1</i>	J ₁₆	19	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>j4B1</i>	J ₁₇	24	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		K	22	2,5	135	28
	1	<i>k</i>	K ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>k</i>	K ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>k1A</i>	K ₃	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>k1A</i>	K ₄	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>k1A1</i>	K ₇	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>k1A2</i>	K ₉	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>k1A3</i>	K ₁₁	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>k1A3</i>	K ₁₃	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>k1A4</i>	K ₁₄	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>k1A4</i>	K ₁₅	19	2,05	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		K	22	2,5	135	28
	1	<i>k</i>	K ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>k</i>	K ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>k</i>	K ₅	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>k1B</i>	K ₆	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>k1B1</i>	K ₈	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>k1B2</i>	K ₁₀	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>k1B3</i>	K ₁₂	14	2,3	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		L	22	2,5	135	28
	1	<i>l</i>	L ₁	11	2,5	115	26
	2	<i>l</i>	L ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			22	2,5	135	28
	1	<i>m</i>	M	11	2,5	115	26
	2	<i>m</i>	M	14	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			22	2,5	135	28
	1	<i>n</i>	N	11	2,5	115	26
	2	<i>n</i>	N	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>n1</i>	N ₁	11	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			22	2,5	135	28
	1	<i>p</i>	P	11	2,5	115	26
	2	<i>p</i>	P	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>p</i>	P ₁	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>p</i>	P ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>p1</i>	P ₃	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>p2</i>	P ₄	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>p3</i>	P ₅	14	2,3	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı		P	22	2,5	135	28
	1	<i>p</i>	P	11	2,5	115	26
	2	<i>p</i>	P	14	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>p</i>	P ₁	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>p</i>	P ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>p1</i>	P ₃	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>p2</i>	P ₄	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>p3</i>	P ₅	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>p3</i>	P ₆	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>p4</i>	P ₇	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>p4</i>	P ₈	19	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>p4</i>	P ₉	24	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1</i>	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4B</i>	R ₆	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4B</i>	R ₇	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4B1</i>	R ₃₂	15	2,05	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1</i>	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1B</i>	R ₁₄	27	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1C</i>	R ₁₆	23	2,05	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1</i>	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1A</i>	R ₁₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	<i>r4A1A1</i>	R ₁₅	27	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1D</i>	R ₁₇	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1DA</i>	R ₁₈	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	<i>r4A1DA1</i>	R ₂₁	27	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1D</i>	R ₁₇	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1DA</i>	R ₁₈	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	<i>r4A1DA1</i>	R ₂₁	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	<i>r4A1DA2</i>	R ₂₂	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	<i>r4A1DA2</i>	R ₄₀	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	<i>r4A1DA3</i>	R ₄₁	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	<i>r4A1DA3</i>	R ₄₂	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	<i>r4A1DA4</i>	R ₄₈	34	2,00	120	N.Ş.A
	19	<i>r4A1DA5</i>	R ₅₄	40	2,00	100	N.Ş.A
	20	<i>r4A1DA6</i>	R ₆₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	<i>r4A1DA7</i>	R ₆₅	34	2,00	100	N.Ş.A
	22	<i>r4A1DA7</i>	R ₆₅	28	2,00	100	N.Ş.A
	23	<i>r4A1DA8</i>	R ₇₁	31	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1E	R ₂₀	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1E	R ₃₀	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	r4A1E1	R ₃₁	38	2,05	115	N.Ş.A
	15	r4A1E1	R ₃₄	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	r4A1E2	R ₃₅	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	r4A1E2	R ₄₃	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	r4A1E3	R ₄₆	34	2,00	120	N.Ş.A
	19	r4A1E4	R ₅₅	40	2,00	100	N.Ş.A
	20	r4A1E5	R ₆₁	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	r4A1E6	R ₆₆	34	2,00	100	N.Ş.A
	22	r4A1E6	R ₆₆	28	2,00	100	N.Ş.A
	23	r4A1E7	R ₇₂	31	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1F	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1FA	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1F	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1FB	R ₂₃	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	r4A1FB1	R ₂₆	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	r4A1FB2	R ₃₆	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	r4A1FB3	R ₃₇	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	r4A1FB4	R ₄₅	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	r4A1FB5	R ₄₉	34	2,00	120	N.Ş.A
	19	r4A1FB5A	R ₅₆	40	2,00	100	N.Ş.A
	20	r4A1FB5B	R ₆₂	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	r4A1FB5C	R ₆₇	34	2,00	100	N.Ş.A
	22	r4A1FB5C	R ₆₇	28	2,00	100	N.Ş.A
	23	r4A1FB5D	R ₇₃	31	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				SOĞUTUCUDA SAKLANDI			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1F	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1FC	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	r4A1FC1	R ₂₅	38	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ				ELENDİ			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1F	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1FC	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	r4A1FC1	R ₂₅	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	r4A1FC1	R ₃₈	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	r4A1FC2	R ₃₉	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	r4A1FC2	R ₄₄	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	r4A1FC2A	R ₄₇	34	2,00	120	N.Ş.A
	19	r4A1FC2A1	R ₅₃	40	2,00	100	N.Ş.A
	20	r4A1FC2A2	R ₅₉	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	r4A1FC2A3	R ₆₄	34	2,00	100	N.Ş.A
	22	r4A1FC2A3	R ₆₄	28	2,00	100	N.Ş.A
	23	r4A1FC2A3	R ₇₀	31	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				SOĞUTUCUDA SAKLANDI			
	İlk aşı			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	r4A	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	r4A	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	r4A1	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	r4A1	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	r4A1	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	r4A1F	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	r4A1FC	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	r4A1FC1	R ₂₅	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	r4A1FC1	R ₃₈	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	r4A1FC2	R ₃₉	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	r4A1FC2	R ₄₄	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	r4A1FC2B	R ₅₀	13	2,00	120	N.Ş.A
	19	r4A1FC2B	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	20	r4A1FC2B	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	r4A1FC2B	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	22	r4A1FC2B1	R ₆₃	20	2,00	100	N.Ş.A
	23	r4A1FC2B1	R ₆₃	34	2,00	100	N.Ş.A
	24	r4A1FC2B1	R ₆₃	28	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				SOĞUTUCUDA SAKLANDI			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aş1			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1</i>	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1F</i>	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	<i>r4A1FC</i>	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	<i>r4A1FC1</i>	R ₂₅	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	<i>r4A1FC1</i>	R ₃₈	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	<i>r4A1FC2</i>	R ₃₉	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	<i>r4A1FC2</i>	R ₄₄	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	13	2,00	120	N.Ş.A
	19	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	20	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	22	<i>r4A1FC2B1</i>	R ₅₈	20	2,00	100	N.Ş.A
	23	<i>r4A1FC2B2</i>	R ₆₉	34	2,00	100	N.Ş.A
	24	<i>r4A1FC2B2</i>	R ₆₉	28	2,00	100	N.Ş.A
	25	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₄	31	2,00	100	N.Ş.A
	26	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₆	22	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				SOĞUTUCUDA SAKLANDI			
	İlk aş1			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	<i>r</i>	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	<i>r1</i>	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	<i>r2</i>	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	<i>r3</i>	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	<i>r4A</i>	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	<i>r4A</i>	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	<i>r4A1</i>	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	<i>r4A1</i>	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	<i>r4A1</i>	R ₁₂	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	<i>r4A1F</i>	R ₁₉	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	<i>r4A1FC</i>	R ₂₄	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	<i>r4A1FC1</i>	R ₂₅	38	2,06	115	N.Ş.A
	15	<i>r4A1FC1</i>	R ₃₈	34	1,95	100	N.Ş.A
	16	<i>r4A1FC2</i>	R ₃₉	33	2,00	100	N.Ş.A
	17	<i>r4A1FC2</i>	R ₄₄	26	2,03	110	N.Ş.A
	18	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	13	2,00	120	N.Ş.A
	19	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	20	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	21	<i>r4A1FC2B</i>	R ₅₀	20	2,00	100	N.Ş.A
	22	<i>r4A1FC2B1</i>	R ₅₈	20	2,00	100	N.Ş.A
	23	<i>r4A1FC2B2</i>	R ₆₉	34	2,00	100	N.Ş.A
	24	<i>r4A1FC2B2</i>	R ₆₉	28	2,00	100	N.Ş.A
	25	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₄	31	2,00	100	N.Ş.A
	26	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₅	22	2,00	100	N.Ş.A
	27	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₅	38	2,00	100	N.Ş.A
	28	<i>r4A1FC2B3</i>	R ₇₅	39	2,00	100	N.Ş.A
SONUÇ				DEVAM EDİYOR			

EK 1.1. Bakterilerin izolasyon gelişimi ve elde edilen şuşları (devam)

	AŞI NO	BAKTERİ TÜRÜ	BESİYERİ TÜRÜ	İZOLASYON ŞARTLARI			
				KARIŞTIRMA SÜRESİ (gün)	pH	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	ORTAM SICAKLIĞI(°C)
	İlk aş1			21	2,5	135	28
	1		R	11	2,5	115	26
	2		R	13	2,5	115	N.Ş.A
	3	r	R ₁	10	2,5	115	N.Ş.A
	4	r1	R ₂	13	2,5	115	N.Ş.A
	5	r2	R ₃	13	2,5	115	N.Ş.A
	6	r3	R ₄	16	2,5	115	N.Ş.A
	7	αX	R ₅	13	2,3	115	N.Ş.A
	8	αXB	R ₁₃	14	2,11	115	N.Ş.A
	9	αXB	R ₁₀	15	2,05	115	N.Ş.A
	10	αXU	R ₁₁	23	2,05	115	N.Ş.A
	11	αXUA	R ₁₇	22	2,06	115	N.Ş.A
	12	αXUX	R ₁₈	27	2,06	115	N.Ş.A
	13	αXUXB	R ₂₁	27	2,06	115	N.Ş.A
	14	αXUXT	R ₂₂	38	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ	SOĞUTUCUDA SAKLANDI						
	İlk aş1			22	2,5	135	28
	1			11	2,5	115	26
	2			14	2,5	115	N.Ş.A
	3	S	S	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	ε	S ₁	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	ε	S ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	εA	S ₃	17	2,5	115	N.Ş.A
	7	εA	S ₄	14	2,3	115	N.Ş.A
	8	εA	S ₅	15	2,11	115	N.Ş.A
	9	εA	S ₆	16	2,05	115	N.Ş.A
	10	εA	S ₇	19	2,05	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aş1			22	2,5	135	28
	1			11	2,5	115	26
	2			14	2,5	115	N.Ş.A
	3	S	S	11	2,5	115	N.Ş.A
	4	ε	S ₁	14	2,5	115	N.Ş.A
	5	ε	S ₂	14	2,5	115	N.Ş.A
	6	εB	S ₃	17	2,5	115	N.Ş.A
SONUÇ	ELENDİ						
	İlk aş1			22	2,5	135	28
	1			11	2,5	115	26
	2			14	2,5	115	N.Ş.A
	3			11	2,5	115	N.Ş.A
	4			14	2,5	115	N.Ş.A
	5			14	2,5	115	N.Ş.A
	6			17	2,5	115	N.Ş.A
	7			14	2,3	115	N.Ş.A
	8			15	2,11	115	N.Ş.A
	9			16	2,05	115	N.Ş.A
	10			19	2,05	115	N.Ş.A
	11	η	R ₂₇	24	2,06	115	N.Ş.A
	12	η	R ₂₈	23	2,06	115	N.Ş.A
	13	η	R ₂₉	27	2,06	115	N.Ş.A
SONUÇ	SOĞUTUCUDA SAKLANDI						

EK 2 Optimizasyon deneyleri demir, bakır, çinko konsantrasyon ve verimleri

EK 2.1. (11111) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)				
11111	10 (%2) (v/v)	20 (%4) (w/v)	510	1,50	90	+120				
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0,99	36,63	37,62	0	3241,56	1159,74	1,2	0
	2	96	4,02	197,63	201,65	66,11	3241,56	1159,74	6,2	5,7
	3	192	4,73	210,59	215,32	85,55	3241,56	1159,74	6,6	7,4
	4	288	6,81	225,60	232,41	120,55	3241,56	1159,74	7,2	10,4
	5	384	6,31	243,19	249,50	136,10	3241,56	1159,74	7,7	11,7
	6	480	6,41	287,51	293,92	202,21	3241,56	1159,74	9,1	17,4
2-	1	0,17	0,73	33,47	34,20	0	3241,56	1159,74	1,1	0
	2	96	4,01	195,94	199,94	58,54	3241,56	1159,74	6,2	5,0
	3	192	4,25	217,91	222,16	80,21	3241,56	1159,74	6,9	6,9
	4	288	6,50	222,49	228,99	93,33	3241,56	1159,74	7,1	8,0
	5	384	5,93	240,15	246,08	128,33	3241,56	1159,74	7,6	11,1
	6	480	3,11	376,25	379,36	208,04	3241,56	1159,74	11,7	17,9
ORTALAMA										
	1	0,17	0,86	35,05	35,91	0	3241,56	1159,74	1,1	0
	2	96	4,02	196,79	200,80	62,33	3241,56	1159,74	6,2	5,4
	3	192	4,49	214,25	218,74	82,88	3241,56	1159,74	6,7	7,2
	4	288	6,66	224,05	230,70	106,94	3241,56	1159,74	7,1	9,2
	5	384	6,12	241,67	247,79	132,22	3241,56	1159,74	7,6	11,4
	6	480	4,76	331,88	336,64	205,13	3241,56	1159,74	10,4	17,7

EK 2.2. (12222) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)				
12222	15 (%3) (v/v)	30 (%6) (w/v)	515	1,50	120	-120+170				
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,64	91,18	93,82	0	4296,65	2592,51	2,2	0
	2	96	6,99	106,64	107,63	172,78	4296,65	2592,51	2,5	6,7
	3	192	6,99	110,99	117,98	204,19	4296,65	2592,51	2,7	7,9
	4	288	6,99	159,30	166,29	219,90	4296,65	2592,51	3,9	8,5
	5	384	6,99	166,21	173,20	333,78	4296,65	2592,51	4,0	12,9
	6	480	6,99	167,93	174,92	486,92	4296,65	2592,51	4,1	18,8
2-	1	0,17	3,25	31,29	34,54	0	4296,65	2592,51	0,8	0
	2	96	8,32	241,91	250,23	148,25	4296,65	2592,51	5,8	5,7
	3	192	9,99	255,77	265,76	221,65	4296,65	2592,51	6,2	8,5
	4	288	14,00	293,17	307,17	243,46	4296,65	2592,51	7,1	9,4
	5	384	13,98	355,31	369,29	318,07	4296,65	2592,51	8,6	12,3
	6	480	14,00	417,40	431,40	422,13	4296,65	2592,51	10,0	16,3
ORTALAMA										
	1	0,17	2,95	61,24	64,18	0	4296,65	2592,51	1,5	0
	2	96	7,66	174,28	181,93	160,52	4296,65	2592,51	4,2	6,2
	3	192	8,49	183,38	191,87	212,92	4296,65	2592,51	4,5	8,2
	4	288	10,50	226,24	236,73	231,68	4296,65	2592,51	5,5	9,0
	5	384	10,49	260,76	271,25	325,93	4296,65	2592,51	6,3	12,6
	6	480	10,50	292,67	303,16	454,53	4296,65	2592,51	7,1	17,6

EK 2.3. (13333) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
13333	20 (%4) (v/v)	40 (%8) (w/v)	520		1,50	150	-170+270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	7,08	39,33	46,41	0	5054,40	3881,28	0,9	0
	2	96	6,83	173,73	180,56	94,86	5054,40	3881,28	3,6	2,4
	3	192	5,60	244,65	250,25	249,57	5054,40	3881,28	5,0	6,4
	4	288	4,01	291,54	295,55	426,68	5054,40	3881,28	5,9	11,0
	5	384	3,06	384,83	387,89	569,51	5054,40	3881,28	7,7	14,7
	6	480	2,20	518,09	520,29	734,50	5054,40	3881,28	10,3	18,9
2-	1	0,17	7,08	59,42	66,50	0	5054,40	3881,28	1,3	0
	2	96	7,07	101,75	108,82	103,83	5054,40	3881,28	2,1	2,7
	3	192	6,50	241,19	247,69	226,11	5054,40	3881,28	4,9	5,8
	4	288	4,82	296,88	301,70	442,09	5054,40	3881,28	6,0	11,4
	5	384	3,78	387,77	390,55	559,05	5054,40	3881,28	7,7	14,4
	6	480	2,56	511,69	514,25	727,56	5054,40	3881,28	10,2	18,7
ORTALAMA										
1	0,17	7,08	49,38	56,46	0	5054,40	3881,28	1,1	0	
2	96	6,95	137,74	144,69	99,35	5054,40	3881,28	2,9	2,6	
3	192	6,05	242,92	248,97	237,84	5054,40	3881,28	4,9	6,1	
4	288	4,42	294,21	298,63	434,39	5054,40	3881,28	5,9	11,2	
5	384	3,42	386,30	389,72	564,28	5054,40	3881,28	7,7	14,6	
6	480	2,38	514,89	517,27	731,03	5054,40	3881,28	10,2	18,8	

EK 2.4. (14444) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
14444	25 (%5) (v/v)	50 (%10) (w/v)	525		1,50	200	-270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	6,31	141,44	147,75	0	5509,88	5407,50	2,7	0
	2	96	14,28	318,34	332,62	315,52	5509,88	5407,50	6,0	5,8
	3	192	18,57	496,98	515,55	1060,80	5509,88	5407,50	9,4	19,6
	4	288	18,14	975,85	993,99	1280,97	5509,88	5407,50	18,0	23,7
	5	384	11,39	1524,36	1535,75	1521,15	5509,88	5407,50	27,9	28,1
	6	480	9,94	2426,40	2436,34	1665,26	5509,88	5407,50	44,2	30,8
2	1	0,17	6,19	102,87	109,06	0	5509,88	5407,50	2,0	0
	2	96	14,28	300,75	315,03	313,36	5509,88	5407,50	5,7	5,8
	3	192	17,71	476,73	494,44	1040,79	5509,88	5407,50	9,0	19,2
	4	288	18,73	887,31	906,04	1389,05	5509,88	5407,50	16,4	25,7
	5	384	11,42	1503,22	1514,64	1569,18	5509,88	5407,50	27,5	29,0
	6	480	10,15	2398,04	2408,19	1705,29	5509,88	5407,50	43,7	31,5
ORTALAMA										
1	0,17	6,25	122,16	128,41	0	5509,88	5407,50	2,3	0	
2	96	14,28	309,55	323,83	314,44	5509,88	5407,50	5,9	5,8	
3	192	18,14	486,86	505,00	1050,80	5509,88	5407,50	9,2	19,4	
4	288	18,44	931,58	950,02	1335,01	5509,88	5407,50	17,2	24,7	
5	384	11,41	1513,79	1525,20	1545,17	5509,88	5407,50	27,7	28,6	
6	480	10,05	2412,22	2422,27	1685,28	5509,88	5407,50	44,0	31,2	

EK 2.5. (21234) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
21234	15 (%3) (v/v)	20 (%4) (w/v)	515		2,00	150	-270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	4,86	36,95	41,81	0	2161,97	2121,80	1,9	0
	2	96	4,58	72,04	76,62	207,05	2161,97	2121,80	3,5	9,8
	3	192	6,81	117,82	124,63	788,65	2161,97	2121,80	5,8	37,2
	4	288	1,59	709,70	711,29	1304,77	2161,97	2121,80	32,9	61,5
	5	384	0,55	1506,18	1506,73	1404,23	2161,97	2121,80	69,7	66,2
	6	480	0,70	2148,32	2149,02	1494,14	2161,97	2121,80	99,4	70,4
2	1	0,17	3,45	3,49	6,94	0	2161,97	2121,80	0,3	0
	2	96	7,70	268,42	276,12	292,55	2161,97	2121,80	12,8	13,8
	3	192	3,27	1225,29	1228,56	856,04	2161,97	2121,80	56,8	40,3
	4	288	2,40	1812,82	1815,22	1256,57	2161,97	2121,80	84,0	59,2
	5	384	2,16	1940,74	1942,90	1295,84	2161,97	2121,80	90,0	61,1
	6	480	1,77	2058,46	2060,23	1472,54	2161,97	2121,80	95,3	69,4
ORTALAMA										
1	0,17	4,16	20,22	24,38	0	2161,97	2121,80	1,1	0	
2	96	6,14	170,23	176,37	249,80	2161,97	2121,80	8,2	11,8	
3	192	5,04	671,56	676,60	822,35	2161,97	2121,80	31,3	38,8	
4	288	2,00	1261,26	1263,26	1280,67	2161,97	2121,80	58,4	60,4	
5	384	1,36	1723,46	1724,82	1350,04	2161,97	2121,80	79,8	63,7	
6	480	1,24	2103,39	2104,63	1483,34	2161,97	2121,80	97,3	69,9	

EK 2.6. (22143) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
22143	10 (%2) (v/v)	30 (%6) (w/v)	510		2,00	200	-170+270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,73	51,95	54,68	0	3717,90	2854,98	1,5	0
	2	96	8,11	324,81	332,92	252,84	3717,90	2854,98	9,0	8,9
	3	192	8,82	453,96	462,78	443,31	3717,90	2854,98	12,5	15,5
	4	288	9,86	1153,49	1163,35	816,62	3717,90	2854,98	31,3	28,6
	5	384	10,80	1395,19	1405,99	878,84	3717,90	2854,98	37,8	30,8
	6	480	6,14	1987,64	1993,78	1042,16	3717,90	2854,98	53,6	36,5
2	1	0,17	2,57	38,44	41,01	0	3717,90	2854,98	1,1	0
	2	96	7,74	496,05	503,79	209,71	3717,90	2854,98	13,6	7,3
	3	192	8,87	501,76	510,63	412,20	3717,90	2854,98	13,7	14,4
	4	288	9,72	1225,40	1235,12	707,73	3717,90	2854,98	33,2	24,8
	5	384	10,25	1532,43	1542,68	948,83	3717,90	2854,98	41,5	33,2
	6	480	9,04	2121,44	2130,48	1267,70	3717,90	2854,98	57,3	44,4
ORTALAMA										
1	0,17	2,65	45,20	47,85	0	3717,90	2854,98	1,3	0	
2	96	7,93	410,43	418,36	231,28	3717,90	2854,98	11,3	8,1	
3	192	8,85	477,86	486,71	427,76	3717,90	2854,98	13,1	15,0	
4	288	9,79	1189,45	1199,24	762,18	3717,90	2854,98	32,3	26,7	
5	384	10,53	1463,81	1474,34	913,84	3717,90	2854,98	39,7	32,0	
6	480	7,59	2054,54	2062,13	1154,93	3717,90	2854,98	55,5	40,5	

EK 2.7. (23412) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
23412	25 (%5) (v/v)	40 (%8) (w/v)	525		2,00	90	-120+170			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,47	55,64	58,11	0	5840,10	3523,80	1,0	0
	2	96	10,19	144,66	154,85	176,13	5840,10	3523,80	2,7	5,0
	3	192	10,95	214,26	225,21	240,18	5840,10	3523,80	3,9	6,8
	4	288	14,07	316,68	330,75	424,32	5840,10	3523,80	5,7	12,0
	5	384	13,57	327,74	341,31	736,56	5840,10	3523,80	5,8	20,9
	6	480	11,42	597,25	608,67	956,72	5840,10	3523,80	10,4	27,2
2	1	0,17	2,88	42,92	45,80	0	5840,10	3523,80	1,0	0
	2	96	10,46	135,60	146,06	181,23	5840,10	3523,80	2,5	5,1
	3	192	11,22	333,60	344,82	288,22	5840,10	3523,80	5,9	8,2
	4	288	14,27	393,88	408,15	404,31	5840,10	3523,80	7,0	11,5
	5	384	9,28	437,56	446,84	880,66	5840,10	3523,80	7,7	25,0
	6	480	0,45	1009,26	1009,71	1192,90	5840,10	3523,80	17,3	33,9
ORTALAMA										
1	0,17	2,68	49,28	51,96	0	5840,10	3523,80	0,1	0	
2	96	10,33	140,13	150,46	178,68	5840,10	3523,80	2,6	5,1	
3	192	11,09	273,93	285,02	264,20	5840,10	3523,80	4,9	7,5	
4	288	14,17	355,28	369,45	414,32	5840,10	3523,80	6,3	11,8	
5	384	11,43	382,65	394,08	808,61	5840,10	3523,80	6,7	23,0	
6	480	5,94	803,26	809,19	1074,81	5840,10	3523,80	13,9	30,6	

EK 2.8. (24321) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
24321	20 (%4) (v/v)	50 (%10) (w/v)	520		2,00	120	+120			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0,67	79,47	80,14	0	8262,80	2956,20	1,0	0
	2	96	8,92	287,04	295,96	118,95	8262,80	2956,20	3,6	4,0
	3	192	10,36	386,65	397,01	186,35	8262,80	2956,20	4,8	6,3
	4	288	10,88	438,37	449,25	218,07	8262,80	2956,20	5,4	7,4
	5	384	10,62	675,60	686,22	237,89	8262,80	2956,20	8,3	8,1
	6	480	1,48	932,13	933,61	487,68	8262,80	2956,20	11,3	16,5
2	1	0,17	0,47	79,67	80,14	0	8262,80	2956,20	1,0	0
	2	96	7,73	305,65	313,38	111,02	8262,80	2956,20	3,8	3,8
	3	192	9,26	534,10	543,36	126,88	8262,80	2956,20	6,6	4,3
	4	288	10,18	550,60	560,78	138,77	8262,80	2956,20	6,8	4,7
	5	384	9,45	763,88	773,33	233,93	8262,80	2956,20	9,4	7,9
	6	480	9,91	965,52	975,43	321,16	8262,80	2956,20	11,8	10,9
ORTALAMA										
1	0,17	0,57	79,57	80,14	0	8262,80	2956,20	1,0	0	
2	96	8,33	296,35	304,67	114,99	8262,80	2956,20	3,7	3,9	
3	192	9,81	460,38	470,19	156,62	8262,80	2956,20	5,7	5,3	
4	288	10,53	494,49	505,02	178,42	8262,80	2956,20	6,1	6,1	
5	384	10,04	719,74	729,78	235,91	8262,80	2956,20	8,8	8,0	
6	480	5,70	948,83	954,52	404,42	8262,80	2956,20	11,6	13,7	

EK 2.9. (31342) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)				
31342	20 (%4) (v/v)	20 (%4) (w/v)	520	2,25	200	-120+170				
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0,94	19,97	20,91	0	2892,24	1745,12	0,7	0
	2	96	7,48	270,71	278,19	131,77	2892,24	1745,12	9,6	7,6
	3	192	8,09	322,37	330,46	165,63	2892,24	1745,12	11,4	9,5
	4	288	8,23	743,85	752,08	368,74	2892,24	1745,12	26,0	21,1
	5	384	8,88	920,90	929,78	416,31	2892,24	1745,12	32,2	23,9
	6	480	9,63	1171,03	1180,66	523,37	2892,24	1745,12	40,8	30,0
2	1	0,17	0,90	26,98	27,88	0	2892,24	1745,12	1,0	0
	2	96	7,16	305,88	313,04	46,30	2892,24	1745,12	10,8	2,7
	3	192	7,44	371,80	379,24	103,09	2892,24	1745,12	13,1	5,9
	4	288	7,47	845,65	853,12	118,95	2892,24	1745,12	29,5	6,8
	5	384	8,13	1068,00	1076,13	420,28	2892,24	1745,12	37,2	24,1
	6	480	7,18	1298,92	1306,10	531,30	2892,24	1745,12	45,2	30,4
ORTALAMA										
1	0,17	0,92	23,48	24,40	0	2892,24	1745,12	0,8	0	
2	96	7,32	288,30	295,62	89,04	2892,24	1745,12	10,2	5,2	
3	192	7,77	347,09	354,85	134,36	2892,24	1745,12	12,3	7,7	
4	288	7,85	794,75	802,60	243,85	2892,24	1745,12	27,8	14,0	
5	384	8,51	994,45	1002,96	418,30	2892,24	1745,12	34,7	24,0	
6	480	8,41	1234,98	1243,38	527,34	2892,24	1745,12	43,0	30,2	

EK 2.10. (32431) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)				
32431	25 (%5) (v/v)	30 (%6) (w/v)	525	2,25	150	+120				
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,01	82,50	84,51	0	5005,35	1790,78	1,7	0
	2	96	5,28	88,04	93,32	54,21	5005,35	1790,78	1,9	3,0
	3	192	7,15	105,51	112,66	135,02	5005,35	1790,78	2,3	7,5
	4	288	7,15	117,82	124,97	220,02	5005,35	1790,78	2,5	12,3
	5	384	7,14	232,17	239,31	305,05	5005,35	1790,78	4,8	17,0
	6	480	0,46	252,92	253,38	416,32	5005,35	1790,78	5,1	23,2
2	1	0,17	1,17	85,11	86,28	0	5005,35	1790,78	1,7	0
	2	96	6,72	81,32	88,04	52,16	5005,35	1790,78	1,8	2,9
	3	192	7,15	89,68	96,83	128,66	5005,35	1790,78	1,9	7,2
	4	288	7,15	100,24	107,39	252,36	5005,35	1790,78	2,2	14,1
	5	384	7,14	212,82	219,96	327,87	5005,35	1790,78	4,4	18,3
	6	480	0,24	247,31	247,55	444,33	5005,35	1790,78	4,9	24,8
ORTALAMA										
1	0,17	1,59	83,81	85,40	0	5005,35	1790,78	1,7	0	
2	96	6,00	84,68	90,68	53,19	5005,35	1790,78	1,8	3,0	
3	192	7,15	97,60	104,75	131,84	5005,35	1790,78	2,1	7,4	
4	288	7,15	109,03	116,18	236,19	5005,35	1790,78	2,3	13,2	
5	384	7,14	222,50	229,64	316,46	5005,35	1790,78	4,6	17,7	
6	480	0,35	250,12	250,47	430,33	5005,35	1790,78	5,0	24,0	

EK 2.11. (33124) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
33124	10 (%2) (v/v)	40 (%8) (w/v)	510		2,25	120	-270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0,84	142,69	143,53	0	4281,96	4202,40	3,4	0
	2	96	7,28	348,15	355,43	272,21	4281,96	4202,40	8,3	6,5
	3	192	8,26	1116,09	1124,35	976,05	4281,96	4202,40	26,3	23,2
	4	288	6,48	1350,25	1356,73	1337,70	4281,96	4202,40	31,7	31,8
	5	384	6,44	1815,06	1821,50	2088,20	4281,96	4202,40	42,5	49,7
	6	480	2,26	2311,35	2313,61	2628,73	4281,96	4202,40	54,0	62,6
2	1	0,17	2,02	3,13	5,15	0	4281,96	4202,40	0,1	0
	2	96	6,36	308,07	314,43	346,09	4281,96	4202,40	7,3	8,2
	3	192	5,50	934,31	939,81	1073,27	4281,96	4202,40	21,9	25,5
	4	288	8,49	975,75	984,24	1851,00	4281,96	4202,40	23,0	44,0
	5	384	6,16	1213,87	1220,04	2033,76	4281,96	4202,40	28,5	48,4
	6	480	4,26	1882,17	1886,43	2760,94	4281,96	4202,40	44,1	65,7
ORTALAMA										
1	0,17	1,43	72,91	74,34	0	4281,96	4202,40	1,7	0	
2	96	6,82	328,11	334,93	309,15	4281,96	4202,40	7,8	7,4	
3	192	6,88	1025,20	1032,08	1024,66	4281,96	4202,40	24,1	24,4	
4	288	7,49	1163,00	1170,49	1594,35	4281,96	4202,40	27,3	37,9	
5	384	6,30	1514,47	1520,77	2060,98	4281,96	4202,40	35,5	49,1	
6	480	3,26	2096,76	2100,02	2694,84	4281,96	4202,40	49,0	64,2	

EK 2.12. (34213) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
34213	15 (%3) (v/v)	50 (%10) (w/v)	515		2,25	90	-170+270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,60	6,06	8,66	0	6257,25	4804,95	0,1	0
	2	96	8,72	194,93	203,65	231,46	6257,25	4804,95	3,3	4,8
	3	192	10,31	369,32	379,63	616,32	6257,25	4804,95	6,1	12,8
	4	288	14,00	417,40	431,40	1245,58	6257,25	4804,95	6,9	25,9
	5	384	13,90	431,31	445,21	1604,45	6257,25	4804,95	7,1	33,4
	6	480	10,77	1059,06	1069,83	1910,38	6257,25	4804,95	17,1	39,8
2	1	0,17	3,49	7,26	10,75	0	6257,25	4804,95	0,2	0
	2	96	4,59	52,75	57,34	298,51	6257,25	4804,95	0,9	6,2
	3	192	5,54	108,74	114,28	852,11	6257,25	4804,95	1,8	17,7
	4	288	2,88	242,54	245,42	1586,42	6257,25	4804,95	3,9	33,0
	5	384	1,86	457,51	459,37	1924,12	6257,25	4804,95	7,3	40,0
	6	480	0,82	1162,53	1163,35	2206,85	6257,25	4804,95	18,6	45,9
ORTALAMA										
1	0,17	3,05	6,66	9,71	0	6257,25	4804,95	0,2	0	
2	96	6,66	123,84	130,50	264,99	6257,25	4804,95	2,1	5,5	
3	192	7,93	239,03	246,96	734,22	6257,25	4804,95	3,9	15,3	
4	288	8,44	329,97	338,41	1416,00	6257,25	4804,95	5,4	29,5	
5	384	7,88	444,41	452,29	1764,29	6257,25	4804,95	7,2	36,7	
6	480	5,80	1110,80	1116,59	2058,62	6257,25	4804,95	17,8	42,9	

EK 2.13. (41423) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
41423	25 (%5) (v/v)	20 (%4) (w/v)	525		2,50	120	-170+270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0,58	101,44	102,02	0	2551,50	1959,30	4,0	0
	2	96	7,18	307,41	314,59	112,08	2551,50	1959,30	12,3	5,7
	3	192	2,50	790,53	793,03	440,33	2551,50	1959,30	31,1	22,5
	4	288	1,11	1073,35	1074,46	700,53	2551,50	1959,30	42,1	35,8
	5	384	1,61	1192,46	1194,07	944,71	2551,50	1959,30	46,8	48,2
	6	480	2,08	1427,69	1429,77	1084,82	2551,50	1959,30	56,0	55,4
2	1	0,17	0,65	101,37	102,02	0	2551,50	1959,30	4,0	0
	2	96	7,13	335,61	342,74	56,04	2551,50	1959,30	13,4	2,9
	3	192	2,55	639,21	641,76	460,35	2551,50	1959,30	25,2	23,5
	4	288	2,31	1040,49	1042,80	712,54	2551,50	1959,30	40,9	36,4
	5	384	1,61	1153,76	1155,37	884,67	2551,50	1959,30	45,3	45,2
	6	480	2,02	1441,82	1443,84	964,73	2551,50	1959,30	56,6	49,2
ORTALAMA										
1	0,17	0,62	101,41	102,02	0	2551,50	1959,30	4,0	0	
2	96	7,16	321,51	328,67	84,06	2551,50	1959,30	12,9	4,3	
3	192	2,53	714,87	717,40	450,34	2551,50	1959,30	28,1	23,0	
4	288	1,71	1056,92	1058,63	706,54	2551,50	1959,30	41,5	36,1	
5	384	1,61	1173,11	1174,72	914,69	2551,50	1959,30	46,0	46,7	
6	480	2,05	1434,76	1436,81	1024,78	2551,50	1959,30	56,3	52,3	

EK 2.14. (42314) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
42314	20 (%4) (v/v)	30 (%6) (w/v)	520		2,50	90	-270			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	3,65	5,11	8,76	0	3274,44	3213,60	0,3	0
	2	96	6,54	183,41	189,95	239,88	3274,44	3213,60	5,8	7,5
	3	192	2,82	457,18	460,00	888,14	3274,44	3213,60	14,0	27,6
	4	288	6,45	478,54	484,39	1344,10	3274,44	3213,60	14,8	41,8
	5	384	6,53	512,70	519,23	1371,85	3274,44	3213,60	15,9	42,7
	6	480	4,93	1388,89	1393,82	1748,52	3274,44	3213,60	42,6	54,4
2	1	0,17	3,04	0,50	3,54	0	3274,44	3213,60	0,1	0
	2	96	6,70	301,72	308,42	226,88	3274,44	3213,60	9,4	7,1
	3	192	3,77	390,02	393,79	786,99	3274,44	3213,60	12,0	24,5
	4	288	6,92	547,15	554,07	1106,21	3274,44	3213,60	16,9	34,4
	5	384	6,38	659,20	665,58	1221,19	3274,44	3213,60	20,3	38,0
	6	480	4,19	1211,92	1216,11	1645,43	3274,44	3213,60	37,1	51,2
ORTALAMA										
1	0,17	3,35	2,81	6,15	0	3274,44	3213,60	0,2	0	
2	96	6,62	242,57	249,19	233,38	3274,44	3213,60	7,6	7,3	
3	192	3,30	423,60	426,90	837,57	3274,44	3213,60	13,0	26,1	
4	288	6,69	512,85	519,53	1225,16	3274,44	3213,60	15,9	38,1	
5	384	6,46	585,95	592,41	1296,52	3274,44	3213,60	18,1	40,4	
6	480	4,56	1300,41	1304,97	1696,98	3274,44	3213,60	39,9	52,8	

EK 2.15. (43241) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
43241	15 (%3) (v/v)	40 (%8) (w/v)	515		2,50	200	+120			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,05	52,09	54,14	0	6546,68	2342,22	0,8	0
	2	96	7,00	64,39	71,39	97,05	6546,68	2342,22	1,1	4,1
	3	192	7,00	110,98	117,98	259,17	6546,68	2342,22	1,8	11,1
	4	288	7,00	119,61	126,61	267,02	6546,68	2342,22	1,9	11,4
	5	384	6,84	225,02	231,86	573,31	6546,68	2342,22	3,5	24,5
	6	480	0,42	276,30	276,72	636,14	6546,68	2342,22	4,2	27,2
2	1	0,17	1,91	41,88	43,79	0	6546,68	2342,22	0,7	0
	2	96	5,83	69,01	74,84	114,47	6546,68	2342,22	1,1	4,9
	3	192	7,00	123,06	130,06	284,86	6546,68	2342,22	2,0	12,2
	4	288	6,99	143,78	150,77	316,11	6546,68	2342,22	2,3	13,5
	5	384	6,01	241,38	247,39	523,24	6546,68	2342,22	3,8	22,3
	6	480	5,71	288,27	293,98	561,53	6546,68	2342,22	4,5	24,0
ORTALAMA										
1	0,17	1,98	46,99	48,97	0	6546,68	2342,22	0,8	0	
2	96	6,42	66,70	73,12	105,76	6546,68	2342,22	1,1	4,5	
3	192	7,00	117,02	124,02	272,02	6546,68	2342,22	1,9	11,7	
4	288	7,00	131,70	138,69	291,57	6546,68	2342,22	2,1	12,5	
5	384	6,43	233,20	239,63	548,28	6546,68	2342,22	3,7	23,4	
6	480	3,07	282,29	285,35	598,84	6546,68	2342,22	4,4	25,6	

EK 2.16. (44132) numaralı deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)		ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)			
44132	10 (%2) (v/v)	50 (%10) (w/v)	510		2,50	150	-120+170			
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/L)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/L)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	2,49	10,88	13,37	0	7091,55	4278,90	0,2	0
	2	96	2,23	47,02	49,25	103,81	7091,55	4278,90	0,7	2,4
	3	192	6,36	77,06	83,42	250,03	7091,55	4278,90	1,2	5,8
	4	288	6,00	137,23	143,23	301,55	7091,55	4278,90	2,0	7,0
	5	384	5,40	163,46	168,86	443,05	7091,55	4278,90	2,4	10,3
	6	480	4,63	225,74	230,37	629,96	7091,55	4278,90	3,2	14,7
2	1	0,17	2,40	9,26	11,66	0	7091,55	4278,90	0,2	0
	2	96	2,25	43,58	45,83	99,05	7091,55	4278,90	0,6	2,3
	3	192	4,85	51,23	56,08	246,13	7091,55	4278,90	0,8	5,7
	4	288	5,93	87,75	93,68	316,45	7091,55	4278,90	1,3	7,4
	5	384	5,53	130,86	136,39	476,41	7091,55	4278,90	1,9	11,1
	6	480	4,89	169,09	173,98	738,84	7091,55	4278,90	2,5	17,3
ORTALAMA										
1	0,17	2,45	10,07	12,52	0	7091,55	4278,90	0,2	0	
2	96	2,24	45,30	47,54	101,43	7091,55	4278,90	0,7	2,4	
3	192	5,61	64,15	69,75	248,08	7091,55	4278,90	1,0	5,8	
4	288	5,97	112,49	118,46	309,00	7091,55	4278,90	1,7	7,2	
5	384	5,47	147,16	152,63	459,73	7091,55	4278,90	2,2	10,7	
6	480	4,76	197,42	202,18	684,40	7091,55	4278,90	2,9	16,0	

EK 2.17. Safsu ile yapılan deneyin Fe ve Cu+Zn konsantrasyonları ile verimleri

DENEY TÜRÜ	BAKTERİ MİKTARI (ml)	CEVHER MİKTARI (g)	TOPLAM ÇÖZELTİ MİKTARI (ml)	ÇÖZELTİ pH'sı	KARIŞTIRMA HIZI (rpm)	TANE BOYUTU (mesh)				
SAFSU	0	20 (%4)	500	2,00	120	-270				
NUMUNE NO	SÜRE (h)	BİYOLİÇ DENEYLERİNDE ELDE EDİLEN KONSANTRASYONLAR (mg/l)				ÇÖZELTİYE CEVHERDEN GEÇMESİ GEREKEN TOPLAM KONSANTRASYONLAR (mg/l)		VERİMLER (%)		
		Fe(II)	Fe(III)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	TOP. Fe	(Cu+Zn)	
1-	1	0,17	0	0	0	2099,00	2163,00	0	0	
	2	96	10,35	0	10,35	2099,00	2163,00	0,5	0	
	3	192	12,74	0	12,74	2099,00	2163,00	0,6	0	
	4	288	15,06	0	15,06	2099,00	2163,00	0,7	0	
	5	384	6,44	377,93	384,37	2099,00	2163,00	18,3	0	
	6	480	6,68	423,49	430,17	436,14	2099,00	2163,00	20,5	13,8
2-	1	0,17	0	0	0	2099,00	2163,00	0	0	
	2	96	10,69	0	10,69	2099,00	2163,00	0,5	0	
	3	192	13,31	0	13,31	2099,00	2163,00	0,6	0	
	4	288	15,46	0	15,46	2099,00	2163,00	0,7	0	
	5	384	14,86	345,76	360,62	0	2099,00	2163,00	17,2	0
	6	480	4,28	372,56	376,84	344,64	2099,00	2163,00	18,0	10,9
3-	1	0,17	0	0	0	2099,00	2163,00	0	0	
	2	96	10,76	0	10,76	2099,00	2163,00	0,5	0	
	3	192	12,48	0	12,48	2099,00	2163,00	0,6	0	
	4	288	15,11	0	15,11	2099,00	2163,00	0,7	0	
	5	384	16,85	335,04	351,89	0	2099,00	2163,00	16,8	0
	6	480	3,49	369,88	373,37	411,74	2099,00	2163,00	17,8	13,0
4-	1	0,17	0	0	0	2099,00	2163,00	0	0	
	2	96	11,42	0	11,42	2099,00	2163,00	0,5	0	
	3	192	13,47	0	13,47	2099,00	2163,00	0,6	0	
	4	288	16,65	0	16,65	2099,00	2163,00	0,8	0	
	5	384	17,19	327,00	344,19	0	2099,00	2163,00	16,4	0
	6	480	3,72	369,88	373,60	332,44	2099,00	2163,00	17,8	10,5
ORTALAMA										
1	0,17	0	0	0	0	2099,00	2163,00	0	0	
2	96	10,81	0	10,81	0	2099,00	2163,00	0,5	0	
3	192	13,00	0	13,00	0	2099,00	2163,00	0,6	0	
4	288	15,57	0	15,57	0	2099,00	2163,00	0,7	0	
5	384	13,84	346,43	360,27	0	2099,00	2163,00	17,2	0	
6	480	4,54	383,95	388,50	381,24	2099,00	2163,00	18,5	12,1	

EK 3 Taguchi Yöntemi ile Hesaplanan Güven Aralıkları (db)

Süre (h)	Fe Verimi			Cu+Zn Verimi		
	Omega (db)	%	Doğrulama	Omega (db)	%	Doğrulama
			Deneyi Sonucu (%)			Deneyi Sonucu (%)
192	1,79±3,74	38,96/77,46	58,2	-1,35±0,87	37,54/47,23	44,9
288	6,61±2,69	71,15/89,47	76,6	1,97±1,65	51,87/69,72	65,2
384	9,46±1,83	85,28/93,08	88,6	3,04±0,55	63,95/69,56	68,4
480	14,6±19,62	96,65/98,92	97,9	4,18±0,85	68,28/76,1	75,3

ÖZGEÇMİŞ**DOĞUM YERİ:** ERZURUM**DOĞUM TARİHİ:** 22.06.1965**EĞİTİM DURUMU:**

- Erzurum Anadolu Lisesi (1976-1983)
- İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği (1984-1988)
- Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Peyzaj Mimarlığı A.B.D. Yüksek Lisans Programı (1993-1998) TEZ KONUSU: Pasinler-Esender Kum Ocakları Doğa Onarımı ve Rekreatyonel Alan Kullanımı Planlaması
- Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Çevre Mühendisliği A.B.D. Doktora Programı (2002-2006) TEZ KONUSU: Düşük Tenörlü Altın İçeren Cevherlerden Altın ve Bakır Biyoliçi

MESLEKİ DENEYİM:

- Birlik Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Kop Krom İşletmeler Şantiye mühendisliği (1989-1991)
- Birlik Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Kop Krom İşletmeler Şantiye Şefliği (1991-1993)
- Mehmet Yıldız İnş. Tah. San. Tic. A.Ş. İşletme Müdürlüğü (1993-1995)
- Birlik Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Çat Krom İşletmeleri Şantiye Şefliği (1995-1995)
- Atatürk Üniversitesi Deprem Araştırma Merkez Müdürlüğü- uzman (1995-2000)
- Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkez Müdürlüğü- uzman (2000-devam ediyor)

ASKERLİK DURUMU: 1998 yılında kısa dönem er olarak yaptım.**MEDENİ DURUMU:** Evli, 3 çocuk babası**YABANCI DİL:** İyi derece İngilizce (KPDS-65)